

UNIVERSITÉ DE PARIS — FACULTÉ DE PHARMACIE

CONTRIBUTION
à l'étude
des Chlorhydrates de Pinène et de Camphène

THÈSE
pour l'obtention du Diplôme de
Docteur de l'Université de Paris
présentée devant la Faculté de Pharmacie de Paris

par

Jean GINESTET

Docteur en Pharmacie, Ex-Interne des Hôpitaux

JURY :

MM. DELÉPINE, *Président*

TASSILLY, *Professeur*

DELABY, *Agrégé*

MCMXXX

CONTRIBUTION
à l'étude des Chlorhydrates de Pinène
et de Camphène

UNIVERSITÉ DE PARIS — FACULTÉ DE PHARMACIE

CONTRIBUTION
à l'étude
des Chlorhydrates de Pinène et de Camphène

THÈSE
pour l'obtention du Diplôme de
Docteur de l'Université de Paris
présentée devant la Faculté de Pharmacie de Paris

par

Jean GINESTET

Docteur en Pharmacie, Ex-Interne des Hôpitaux

JURY :

MM. DELÉPINE, *Président*

TASSILLY, *Professeur*

DELABY, *Agrégé*



Personnel de la Faculté de Pharmacie

ADMINISTRATION

MM. RADAIS, *Doyen*, O. ✱, ☿ I.
PERROT, *Assesseur*, O. ✱, ☿ I.
G. DURSENT, *Secrétaire*, ✱, ☿ I.

PROFESSEURS

MM. RADAIS, O. ✱, ☿ I.	Cryptogamie et Microbiologie
BÉHAL, Membre de l'Institut, G. O. ✱, ☿ I.	Chimie organique
PERROT, O. ✱, ☿ I.	Histoire naturelle des médicaments
COUTIÈRE, O. ✱, ☿ I.	Zoologie
GRIMBERT, ✱, ☿ I.	Chimie biologique
LEBEAU, O. ✱, ☿ I.	Pharmacie chimique
DELEPINE, O. ✱, ☿ I.	Hydrologie et Hygiène
GUERBET, ✱, ☿ I.	Toxicologie
BOUGAULT, ✱, ☿ I.	Chimie analytique
GORIS, ✱, ☿ I.	Pharmacie galénique
GUÉRIN, ✱, ☿ I.	Botanique générale
TASSILLY, ✱, ☿ I.	Physique
DAMIENS, ✱, ☿ I.	Chimie minérale

Professeur honoraire : A. VILLIERS ✱, ☿ I.

CHARGES DE COURS

MM. SOMMELET, ✱, ☿ I.	Minéralogie
MARC HONORAT, ✱, ☿ I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques
LUTZ, ✱, ☿ I.	Cryptogamie
LAUNOY, O. ✱, ☿ I.	Pharmacodynamie

AGREGES EN EXERCICE

MM. SOMMELET, *, 1.
LUTZ, *, 1.
LAUNOY, O. *, 1.
HÉRISSEY, O. *, 1.
DELABY, *, A.

MM. PICON, 1.
FABRE, 1.
MASCRE, 1.
FLEURY, 1.
BACH, 1.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, *, O. I Chimie générale
FABRE, A et FLEURY 1. *agregés*,
chargés des travaux de chimie analytique
SOUÈGES, 1. Micrographie
LEROUX, 1. Physique
DEVAL, 1. Microbiologie
HÉRISSEY O. *, 1., DELABY, *, A., et PICON, 1. :
agregés, chargés de travaux de 4^e année.

Bibliothécaire en Chef : M. BEAULIEUX, 1.

A M. MARCEL DELÉPINE,
*Professeur à la Faculté de Pharmacie,
Membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine,
Officier de la Légion d'Honneur,*
Hommage de respectueuse reconnaissance.

A MON EXCELLENT AMI CHARONNAT,

Pharmacien des Hôpitaux,

Préparateur à la Faculté de Pharmacie,

Témoignage de sincère gratitude et de fidèle amitié.

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

Je dédie ce modeste travail, faible témoignage de ma piété
filiale et de ma fervente affection

A MON PÈRE,

Hommage de très affectueuse reconnaissance

A MA FEMME

ET AU CHER PETIT ÊTRE QUI VIENT ÉGAYER NOTRE FOYER.

Gage d'amour sincère et de tendre affection

A TOUS LES MIENS

INTRODUCTION

L'action des acides minéraux et organiques sur le pinène a été étudiée depuis longtemps et l'on peut conclure des divers travaux de M. Delépine et de ses élèves sur ce sujet que cette action s'exerce suivant des modes parallèles : seules diffèrent les quantités des produits de réaction obtenues. En particulier, l'action de l'acide chlorhydrique a fait l'objet de nombreuses recherches et la question des chlorhydrates liquides de pinène n'a pas encore été résolue de façon définitive.

Mon but a été de reprendre l'étude de ces chlorhydrates liquides en me plaçant dans un cas particulier : chlorhydratation du pinène en présence d'alcool absolu. J'ai choisi ce mode d'action de ClH qui a été employé déjà par Berthelot, Barbier, Barbier et Grignard, parce que c'est celui qui, à froid, donne le plus de liquide ; toutefois il se fait en majeure partie des chlorhydrates solides, accessoirement une partie liquide, d'ailleurs saturée de produits solides.

Je me suis efforcé de séparer les divers constituants solides et liquides de cette fraction liquide et d'expliquer leur origine.

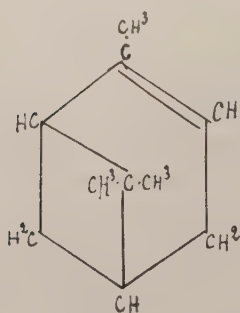
J'ai caractérisé parmi les produits de la chlorhydratation en milieu alcoolique les composés suivants :

Chlorure de bornyle,
Chlorure de fenchyle,
Chlorure d'isobornyle,
Dichlorhydrate de dipentène,
Dichlorhydrate de terpinène,
Dichlorhydrate de terpinolène,
Oxyde d'éthyle et d'isobornyle.

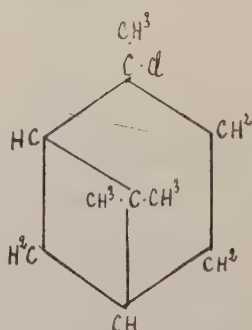
Ils ont pu se former par réaction de ClH sur le pinène, mais quelques-uns ont pu prendre naissance par action de l'alcool absolu sur les produits formés en premier lieu. On

peut d'ailleurs concevoir la filiation de tous ces corps à partir du pinène primitif de la façon suivante :

Considérons la formule du pinène; l'addition de ClH sur la double liaison



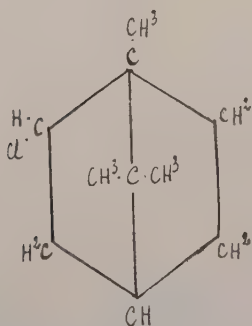
Pinène



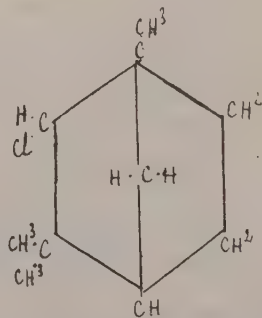
Chlorhydrate primitif de pinène

donne un chlorhydrate primaire (isolable à basse température) à chlore mobile fixé sur le carbone le plus substitué. Si l'on ne prend pas de précautions spéciales, la mobilité de l'atome de chlore fait transformer immédiatement ce chlorhydrate en isomères que l'on recueille dans la chlorhydratation au voisinage de la température ordinaire.

Supposons d'abord que l'atome de Cl passe sur le carbone voisin du reste isopropylène $\text{C}(\text{CH}_3)_2$. Cet atome de carbone appartient au noyau tétraméthylénique qui doit s'ouvrir pour la fixation de chlore. Il peut le faire soit vers le CH^2 , soit vers le $\text{C}(\text{CH}_3)_2$. La chaîne libérée vient alors se lier à l'endroit laissé libre par la migration du chlore. Ces deux modes donnent ainsi:



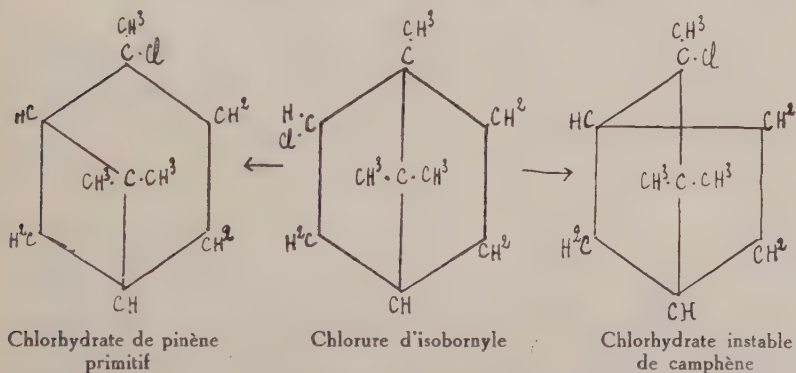
Chlorure de bornyle ou d'isobornyle



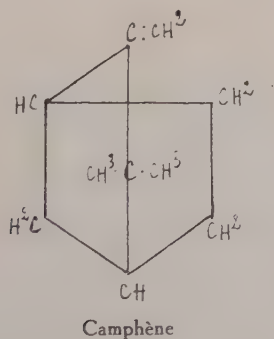
Chlorure de fenchyle
(2 stéréoisomères probablement)

Chacune de ces deux formules correspond, en effet, à deux isomères stéréochimiques en raison des deux positions que peut occuper le groupe ClCH par rapport au reste de la molécule.

A partir du chlorure d'isobornyle (et l'expérience montrera qu'il n'en est pas de même pour le chlorure de bornyle), la même migration peut se reproduire. Le chlore peut passer encore sur le C le plus substitué, voisin du groupe $\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

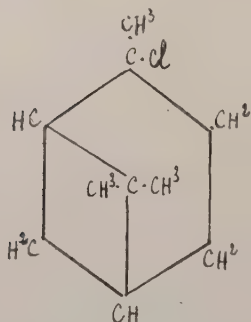


La rupture consécutive à cette migration du chlore peut encore se faire de deux façons, vers le CH^2 ou vers le $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, la chaîne libérée venant se lier à l'endroit laissé libre par le départ du chlore. L'un des modes conduit au chlorhydrate de pinène primitif pouvant retourner au chlorure d'isobornyle ou au chlorure de bornyle (et probablement aux chlorures de fenchyle) aux dépens du chlorure d'isobornyle. L'autre mode conduit au chlorhydrate instable de camphène. Dans un milieu susceptible d'enlever ClH , du camphène apparaîtra, H de ClH étant pris sur le méthyle lié au carbone chloré.

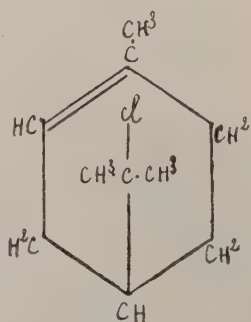


Sinon, il s'établira un équilibre entre le chlorhydrate instable de camphène et le chlorure d'isobornyle, déplacé par la formation accessoire aux dépens du premier, du chlorure de bornyle échappant à la transformation ultérieure. Il est évident que si on chlorhydrate le camphène, on doit retrouver les différents termes de cette chaîne : chlorhydrate primaire de camphène instable, chlorure d'isobornyle, chlorure de bornyle et probablement chlorure de fenchyle.

A partir du chlorhydrate vrai de pinène, un autre mode de migration du chlore peut se présenter : Cl passe sur le groupe $C(CH^3)_2$ et non plus sur le carbone voisin de celui-ci :

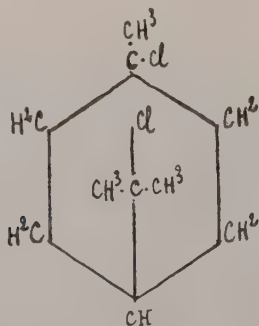


Chlorhydrate vrai de pinène

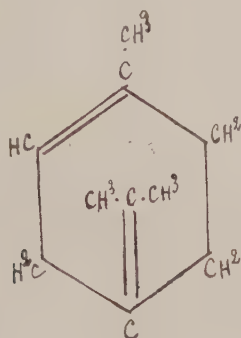


Chlorure correspondant au terpinéol

Le carbone qui perd son chlore, le carbone qui perd sa liaison avec $C(CH^3)_2$ s'unissent par une double liaison. Un seul mode est ici possible. Le corps formé ayant une double liaison peut additionner ClH employé à la chlorhydratation et donnera à partir de l'éther chlorhydrique du terpinéol un dichlorhydrate racémique parce que symétrique.



L'enlèvement d'une molécule de ClH sur l'éther chlorhydrique du terpinéol peut conduire au terpinolène :



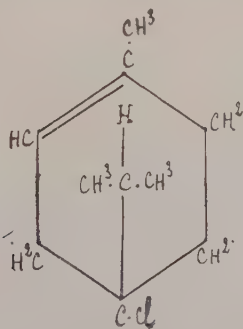
Terpinolène

Dans la réaction de décomposition du chlorhydrate liquide obtenu on trouve trace de ce mode : l'éther chlorhydrique du terpinéol doit donc exister dans le chlorhydrate liquide.

L'enlèvement de deux molécules de ClH sur le chlorhydrate de dipentène doit se faire par des réactions analogues et conduire en particulier au limonène racémique, c'est-à-dire le dipentène, puisqu'on part d'un chlorhydrate inactif par nature. L'enlèvement du ClH peut se faire sous l'influence du carbure restant à chlorhydrater : le limonène, le terpinolène peuvent se former au cours de la chlorhydratation du pinène.

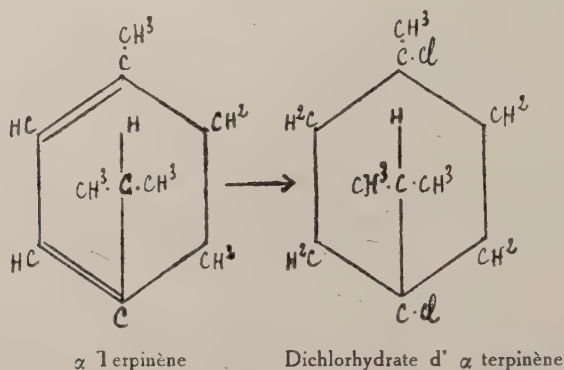
La chlorhydratation du limonène ne peut que remonter à l'éther chlorhydrique du terpinéol ou au dichlorhydrate de dipentène.

La chlorhydratation du terpinolène peut conduire aux mêmes chlorhydrates ou au chlorhydrate de terpinolène :



Chlorhydrate de terpinolène

Ce dichlorhydrate peut perdre son ClH en se transformant en α terpinène, lequel donnera à son tour du dichlorhydrate d' α terpinène.



On aperçoit ainsi le mode de formation de tous les composés obtenus dans ce travail et on entrevoit la possibilité de formation de toute une série d'autres corps, notamment de ceux qui se relieut au chlorure de fenchyle.

Avant de développer l'exposé de ces recherches, je prie Monsieur le Professeur Delépine d'agréer l'expression de mes sentiments respectueux et reconnaissants pour l'accueil très bienveillant qu'il me fit dans son laboratoire et pour les précieux conseils qu'il ne cessa de me prodiguer. Je me permets de lui témoigner ici mon très sincère, très affectueux et très profond dévouement.

Il m'est aussi très agréable de remercier mon excellent ami Charonnat. Sa patience inlassable et son appui énergique m'ont souvent aidé au cours de ce travail. J'adresse également une pensée très amicale à tous mes bons camarades du laboratoire qui m'ont fait profiter de leur expérience et m'ont évité bien des faux-pas.

CHAPITRE PREMIER

Historique de la Chlorhydratation du pinène en milieu alcoolique

En 1852, Berthelot, étudiant les actions de quelques acides minéraux sur l'essence de térébenthène, satura une solution alcoolique de ce carbure par de l'acide chlorhydrique gazeux. Il obtint ainsi un liquide huileux qu'il débarrassa de l'alcool par des lavages à l'eau (1). La composition de ce liquide correspondait, d'après lui, à un chlorhydrate sesquicarburé $(C^{10}H^{16})^3 (ClH)^2$, dont il discuta la nature complexe; il conclut que c'était vraisemblablement un mélange d'un monochlorhydrate et d'un dichlorhydrate de térébenthène. Il montra que ces deux corps se combinaient en se liquéfiant. Il prouvait l'existence du premier en détruisant le second par l'acide azotique fumant, qui respecte le premier. Il pensait qu'il y avait aussi formation de monochlorhydrate liquide et que le dichlorhydrate de térébenthène se faisait d'emblée, et non par chlorhydratation du monochlorhydrate.

Plus tard, en 1883, Barbier reprit ces expériences pour tenter d'isoler un chlorhydrate liquide défini (2). Il satura par ClH gazeux, à la température de 70° - 80° du térébenthène gauche dissous dans deux fois son volume d'alcool absolu. En précipitant par l'eau, il recueillit un liquide huileux qu'il dessécha sur Cl^2Ca fondu et distilla dans le vide. Il obtint un liquide, d'odeur nullement camphrée, ayant les caractères suivants :

$$Eb = 120^{\circ} \text{ sous } 45 \frac{mm}{m}; D_0 = 1,016; n_d = 1,4826; [\alpha]_d = +6^{\circ}51$$

Ce liquide, traité par ClH en solution étherée, ne fournissait pas de dichlorhydrate, et par action de NO^2H fumant n'abandonnait pas de monochlorhydrate solide. Les dosages de chlore ayant donné 20,48 0/0 et 19,60 0/0 montraient que c'était bien un monochlorhydrate qui, traité par la potasse alcoolique en vase clos, à 180° pendant 12 heures, conduisait à un carbure en $\text{C}^{10}\text{H}^{16}$ ayant les caractères suivants :

$$\text{Eb}_{760} = 157^\circ; \text{D}_0 = 0,8812; n_d = 1,4692; [\alpha]_D = -19^\circ 9$$

A noter que dans ce travail l'auteur parle du chlorhydrate liquide sans faire allusion aux produits distillant aux autres températures.

Puis, en 1904, Barbier et Grignard, suivant la méthode décrite par Barbier dans le précédent mémoire, préparèrent un chlorhydrate liquide dont ils firent le dérivé magnésien (3).

a) Une partie de ce complexe magnésien fut oxydée par un courant d'oxygène sec. L'alcool liquide obtenu, de formule $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{O}$, avait les propriétés suivantes :

Non solidifiable à -15° , Phényluréthane P.F. = 111° - 112°

$$\text{Eb}_{16} = 88^\circ\text{-}90^\circ \quad \text{D}_{16} = 0,9447 \quad \text{N}_D = 1,4746$$

Contient une trace de bornéol provenant du chlorhydrate solide.

b) L'autre partie du complexe, soumise à un courant de CO^2 donna un acide visqueux de formule $\text{C}^{11}\text{H}^{18}\text{O}^2$ qui contenait une trace de l'acide cristallisé provenant du chlorhydrate solide. Cet acide avait déjà été étudié par Houben et d'après les expériences des auteurs, l'acide de Houben serait semblable à l'acide de Zelinsky, obtenu à partir de l'iodure de bornyle. En admettant cette similitude, Barbier et Grignard pensaient que l'enchaînement du pinène était conservé dans le chlorhydrate liquide, mais en 1910 ils revinrent sur ces conclusions. Ils affirmèrent qu'ils étaient en présence d'un mélange mal défini et difficilement séparable, de chlorure de bornyle et d'autres isomères, notamment l'isomère fenchylique (4). Ils discutèrent l'origine de cet isomère fenchylique. Provenait-il du pinène ou d'un hydrocarbure mélangé au pinène ? Se reportant à leurs expériences antérieures sur l'hydratation du pinène par le mélange acéto-benzène-sulfonique (5), ils déclarèrent que

le pinène récupéré lors d'une première hydratation fournissait bien moins d'alcools liquides, donc bien moins d'alcool fenchylique; comme le nopinène diminue en même temps que diminue la faculté de production d'alcool fenchylique, Barbier et Grignard pensaient que la substance mère de l'alcool fenchylique ne pouvait pas être le pinène.

Enfin dans sa thèse de doctorat en pharmacie, soutenue, devant la Faculté de Pharmacie de Paris en 1926, et ayant pour titre *Contribution à l'étude des chlorhydrates liquides de pinène*, M. Charles Cachat étudia surtout la chlorhydratation à sec, et plus rapidement la chlorhydratation en milieu alcoolique, d'une essence de térébenthine du pin d'Alep ayant $[\alpha]_D^{20} = +41^{\circ}33$, qui, comme on le sait, est du pinène- α dextrogyre presque pur, ne contenant qu'un peu de son antipode.

Il constata qu'il se formait beaucoup de chlorhydrate solide, surtout du dichlorhydrate, rendant liquides les fractions riches en monochlorhydrate. En tête, il passait une fraction liquide importante, bouillant à 80° - 82° sous 15 mm., dans laquelle il caractérisa du chlorure de fenchyle. Dans les fractions intermédiaires, non étudiées par Barbier et Grignard, il signala les chlorhydrates de pinène (chlorure de bornyle), de dipentène et de terpinolène et conclut que l'ensemble de ces substances constituait le liquide, si souvent dénommé chlorhydrate liquide.

CHAPITRE II

Chlorhydratation du pinène

Matière première. — J'ai utilisé des échantillons d' α pinène dextrogyre dont les pouvoirs rotatoires variaient de $+41^{\circ}30'$ à $+41^{\circ}40'$.

Conditions de la chlorhydratation. — Cette opération a été effectuée sur un mélange à volumes égaux de pinène et d'alcool absolu, à l'abri de l'humidité, à des températures variant de $+60^{\circ}$ à $+70^{\circ}$. Le gaz chlorhydrique était produit par action de SO^1H^2 à 75 % sur du chlorure de sodium.

Description de l'appareil. — Le mélange à chlorhydrater est placé dans un ballon de 3 litres à 3 tubulures. L'une des tubulures latérales supporte un thermomètre; par l'autre arrive le gaz chlorhydrique. La tubulure centrale assure le départ du gaz non combiné. Elle est surmontée d'un réfrigérant à reflux pour condenser les vapeurs d'alcool, abondantes à 60° - 70° . Cette température est maintenue par un bain-marie. La protection contre l'humidité est assurée d'une manière efficace de la façon suivante: Le gaz chlorhydrique produit dans un ballon de trois litres, traverse un flacon laveur à SO^1H^2 et une colonne de ponce sulfurique avant l'arrivée dans le pinéné; l'air qui pénètre dans le ballon, quand on arrête la production de ClH doit traverser aussi un laveur à SO^1H^2 et une colonne de ponce sulfurique. L'appareil est terminé par un flacon d'eau destinée à absorber l'acide en excès.

Expérience préliminaire. — Le ballon fut séché soigneusement par un rinçage à l'alcool absolu, à l'éther et par un courant d'air chaud. Après l'avoir taré j'y ai versé :

658 gr. de pinène,

631 gr. d'alcool absolu.

Sous l'influence du gaz chlorhydrique, le liquide, d'abord incolore, devint brun, puis brun très foncé. L'absorption fut complète en huit heures environ. Après refroidissement, je constatai que l'alcool et le pinène avaient fixé 464 gr. de ClH . Le contenu du ballon fut précipité dans huit litres d'eau. Il se sépara en deux couches : une couche supérieure aqueuse et une inférieure huileuse. La couche aqueuse fut décantée, grossièrement d'abord, puis dans une ampoule à robinet. Les dernières portions en suspension furent enlevées par 20^{cc} de benzène cristallisable. La partie huileuse fut alors agitée avec du chlorure de calcium fondu jusqu'à limpidité. Le jus aqueux inférieur enlevé avec une pipette, je filtrai le liquide sur un flacon taré. J'obtins ainsi 855 grammes de liquide prêt à être distillé.

Expérience définitive. — J'ai traité de la même manière 5 kg. 315 de pinène, chlorhydratés en huit fois par fractions de 600 à 700 grammes environ.

CHAPITRE III

Distillation des produits de Chlorhydratation

J'ai utilisé un ballon d'un litre à tubulure latérale formant colonne de Vigreux, large, et haute de 15 cm. Les diverses portions étaient recueillies dans le séparateur de MM. Charonnat et Delaby, sous 18 mm. Dès le second tour, une portion importante fut recueillie entre 85° et 90° et au quatrième tour j'obtins une grosse fraction 84°-88° ayant $\alpha_D = +6^{\circ}56'$ sous un décimètre. A partir de 88° des cristaux commençaient à obstruer le réfrigérant et de 90° à 95° je devais supprimer la circulation d'eau froide. Au-dessus de cette température le distillat redevenait liquide. Le résidu noir de la distillation se prenait en masse par refroidissement et des quantités variables de cristaux apparaissaient dans les divers flacons, sauf dans ceux contenant les portions 84°-88°.

J'ai rectifié de nombreuses fois, en m'attachant à obtenir surtout des portions liquides homogènes. Après chaque tour de rectification, les fractions obtenues furent placées dans une glacière pendant une nuit, et les cristaux déposés furent séparés par essorage. Comme ils se dissolvaient dans les eaux-mères dès le retour à la température ordinaire, je dus employer un artifice, dû à Riban, pour les isoler. Une cloche à vide en verre, dont le robinet était remplacé par le tube d'une tulipe, permettait de faire un manchon de glace autour des cristaux à essorer. Le tube de la tulipe était monté sur une essoreuse, et un disque de porcelaine, recouvert de deux papiers filtres, retenait les cristaux.

Après de nombreuses rectifications, suivies de refroidissements et essorages, les cristaux, qui apparaissaient au début à 88°, ne se montrèrent progressivement qu'à 89° puis 90°. Je séparai alors de 2° en 2° les portions distillant de 84° à 90° et j'obtins finalement entre 80° et 90°, et entre ces températures seulement, des liquides ne laissant pas déposer de cristaux à 0°. Les portions passant de 100° à 130° se prenaient à 0° en une masse butyreuse difficile à essorer. La masse écailleuse séparée ne fut pas mêlée aux cristaux des fractions de tête :

Ces longues opérations m'ont donné finalement les quantités de liquide suivantes :

			sous 1 décimètre
Liquides.....	80°-84°	121 g.	$\rho = + 1^{\circ}$
	84°-86°	1539	$= + 7^{\circ}56'$
	86°-88°	123	$+ 20^{\circ}38'$
	88°-90°	86	$+ 20^{\circ}56'$
Liquides mélangés de chlorhydrate solide	90°-95°	20	
	95°-100°	39	
Liquides.....	100°-110°	93	$+ 12^{\circ}38'$
	110°-120°	75	$+ 5^{\circ}08'$
	120°-123°	47	$+ 1^{\circ}26'$
	123°-126°	138	$+ 0^{\circ}26'$
	126°-129°	70	$+ 0^{\circ}30'$
	129°-133°	48	$+ 0^{\circ}20'$

En outre, il en fut séparé dans les portions 85°-105°

545 g. de cristaux ayant dans l'alcool absolu

$[\alpha]_D = + 24^{\circ}46'$ des fractions 85°-95°

300 g. de cristaux ayant dans l'alcool absolu

$[\alpha]_D = + 20^{\circ}52'$ des fractions 95°-105°

et dans les fractions de queue 730 g. de cristaux micacés inactifs.

Enfin, des queues de distillation, liquides noirs se prenant en masse par refroidissement, je séparai une masse micacée semblable à celle indiqué plus haut, et un liquide qui, fractionné

et refroidi plusieurs fois, donna finalement sous 22 mm. les liquides suivants :

{	118°-124°	123 g.	$\rho = +3^{\circ}26'$
	124°-127°	178 g.	$+0^{\circ}24'$
	127°-130°	262 g.	$+0^{\circ}20'$
	130°-133°	178 g.	$+0^{\circ}20'$
	Résidu noir.	10 g.	

ainsi que 200 g. de cristaux micacés.

Le poids total des liquides et des solides recueillis après toutes ces séries d'opérations fut de 4 kg. 925.

CHAPITRE IV

Etude des fractions de queue liquides distillant de 100° à 133° sous 18 m/m

Les densités de ces fractions, à la température de 16° variaient de 1,023 (fraction 100-110°) à 1,074 (fraction 130°-133°). Un dosage de chlore effectué sur la fraction 123°-126° donna :

prise d'essai, 0 g. 7332 ClAg = 0 g. 9794 Cl % = 33,05

Pour un dichlorhydrate le pourcentage théorique en chlore est 33,96 %.

J'étais donc en présence de dichlorhydrates de formule brute $C^{10}H^{16}.2 ClH$. Les cristaux qui s'étaient séparés d'eux-mêmes de ces liquides à points d'ébullition élevés, fondaient à 50° après deux cristallisations dans l'alcool méthylique. Leur mélange avec le dichlorhydrate de dipentène du laboratoire fondant aussi à 50°, ils représentaient bien du dichlorhydrate de dipénène. Mais on sait ce que ce corps forme très aisément avec le dichlorhydrate de terpinène des mélanges à très bas point de fusion (Wallach) et pour peu qu'il se trouve encore quelque autre substance dans ces liquides (telle que du chlorhydrate de terpinolène) ce point de fusion peut encore s'abaisser. J'ai donc pensé que mes liquides pouvaient contenir ces corps que j'ai cherché à caractériser de la manière suivante :

d'une part	{	Elimination du dichlorhydrate de dipentène;
		Caractérisation du dichlorhydrate de terpinène;
		Caractérisation du terpinène.

d'autre part : Caractérisation directe des carbures sur les fractions liquides après destruction des composés chlorés.

1. — *Elimination du dichlorhydrate de dipentène.*

D'après Wallach ce composé est facilement détruit par la potasse aqueuse à une température voisine de 60°, tandis que le dichlorhydrate de terpinène résiste davantage à cette action. J'ai utilisé l'appareil suivant pour effectuer cette destruction : Un ballon de 3 litres à trois tubulures contenait le mélange en réaction ; un brassage énergique était assuré par une tige passant par l'ouverture centrale et munie de palettes. Une des tubulures latérales laissait passer un thermomètre, l'autre une palette en verre élargie à son extrémité inférieure, et destinée à provoquer des remous dans le liquide. Un moteur électrique entraînait l'agitateur.

J'ai mis en œuvre une première fois	}	Portion 123°-126	40 g.
		HOK en cylindres.....	50 g.
		Eau distillée	1250 g.

à la température de 70°. La marche de l'opération fut contrôlée par des dosages de chlore, simplement au moyen du nitrate d'argent :

J'ai trouvé :

après 6 heures, 10 gr. 54 de chlorhydrate décomposé

après 10 heures, 15 gr. 68 » »

après 13 heures, 18 gr. 04 » »

J'ai arrêté alors la destruction du dichlorhydrate de dipentène.

2. — *Caractérisation du dichlorhydrate de terpinène.*

Dans le ballon il y avait deux couches : une inférieure aqueuse et une supérieure huileuse, à odeur très agréable rappelant le muguet. Après repos dans une grande ampoule à robinet, la partie huileuse fut séparée, desséchée par trois agitations successives avec du sulfate de sodium anhydre ; le sel fut épuisé

chaque fois par un peu d'éther pour récupérer les portions retenues. L'éther évaporé, le résidu fut mêlé au liquide desséché et limpide; le poids total fut de 22 gr. Distillé sous 15 mm. dans un petit ballon à colonne de Vigreux courte et large, ce liquide donna les fractions suivantes :

95°-106°	4 gr. 50
106°-117°	15 gr.
Résidu noir	2 gr.

La portion 106°-117° laissa déposer spontanément au bout d'une heure à la température ordinaire des cristaux qui, essorés et séchés, pesaient 1 gr. 35. Le liquide résiduel distillé à nouveau provoqua le dépôt de 0 gr. 50 de cristaux qui furent ajoutés aux autres. Je les purifiai par deux cristallisations dans l'alcool méthylique et j'obtins finalement 0 gr. 50 de cristaux fondant à 52°. Leur mélange avec du dichlorhydrate de terpinène du laboratoire provenant du crithmène, fondait aussi à 52°.

J'ai répété cette décomposition du dichlorhydrate de dipentène sur 100 gr. de la portion 127°-130 et j'ai obtenu des résultats identiques. La destruction de 46 gr. 71 de dichlorhydrate m'a fourni 48 gr. de liquide limpide et odorant que j'ai distillé sous 15 mm. Au second tour il s'est partagé ainsi :

90°-105°	12 g.
105°-112°	4 g.
112°-119°	16 g.
119°-122°	3 g.
Résidu	2 g.

Les fractions 105°-112° et 112°-119° abandonnèrent 4 g. 25 de cristaux bruts qui après deux cristallisations dans l'alcool méthylique donnèrent finalement 1 g. 50 de dichlorhydrate de terpinène fondant à 52°.

On ne séparait évidemment ainsi à l'état solide qu'une fraction du dichlorhydrate de terpinène qui voulait bien cristalliser. Pour chercher s'il y en avait davantage, j'ai essayé de séparer le terpinène même.

3. — Caractérisation du terpinène.

50 gr. du liquide provenant des deux expériences précédentes, après enlèvement du dichlorhydrate de terpinène qui s'était déposé, ont été mêlés dans un ballon à 50 gr. d'aniline purifiée fraîchement distillée. Le liquide homogène a été chauffé une heure à 180° au réfrigérant à reflux. Il s'est produit une brusque cristallisation de chlorhydrate d'aniline. Après refroidissement le chlorhydrate d'aniline a été dissous dans de l'eau distillée et l'aniline en excès neutralisée par de l'acide chlorhydrique dilué (indicateur hélianthine). J'ai décanté les deux couches qui s'étaient formées, enlevé la couche aqueuse et entraîné l'autre à la vapeur d'eau. J'ai obtenu 18 g. d'un carbure très mobile, peu odorant, de densité 0,859 à 14° qui s'est partagé sous 16 mm. de la façon suivante après trois tours de rectification.

68°-70°	8 g.
70°-72°	4 g.
Résidu	3 g.

J'ai caractérisé le terpinène dans la portion 68°-70° qui, sous la pression normale, bouillait à 178°-181°. J'en ai fait le nitrosite, suivant la technique indiquée par Wallach (6).

Dans un flacon à large ouverture, bouchant à l'émeri, on met

Carbure	5 gr.
Acide acétique cristallisable...	2 gr. 50
Eau distillée	10 gr.

On ajoute ensuite peu à peu, en agitant **FORTEMENT** après chaque addition 3 gr. de nitrite de sodium en solution très concentrée. Le mélange devient vert, puis bleu, puis rouge. Les cristaux apparaissent bientôt. La réaction est pratiquement terminée en deux jours. On essore les cristaux, on les lave à l'eau froide, puis à l'alcool froid *très soigneusement* pour éliminer l'huile jaune qui les imprègne, et qui en gêne la purification, si on néglige cette précaution, puis on les dissout dans l'acide acétique; on reprécipite par l'eau et on fait cristalliser dans l'acétone. J'ai obtenu ainsi une petite quantité de cristaux suffisante pour prendre le point de fusion (155°). Le mélange avec le nitrosite du laboratoire fondait aussi à 155 degrés.

J'ai alors entrepris une décomposition directe par l'aniline d'une plus grande quantité des chlorhydrates liquides, sans chercher à en extraire préalablement le dichlorhydrate de dipentène et de terpinène.

Caractérisation directe des carbures sur les fractions liquides.

Les carbures terpéniques de formule $C^{10}H^{16}$ peuvent être caractérisés par diverses combinaisons cristallisées, notamment les nitrosites et les tétrabromures.

On sait en effet que :

Le dipentène qui bout à 175° sous 760 mm. donne un tétrabromure cristallisé F 124° ;

Le terpinène qui bout à 178° sous 760 mm. donne un nitrosite cristallisé F 155° ;

Le terpinolène qui bout à 185° sous 760 mm. donne un tétrabromure cristallisé F 116° .

J'ai donc détruit par l'aniline à l'ébullition la totalité des dichlorhydrates d'une partie des mélanges liquides distillant de 120° à 133° sous 18 mm. ; puis j'ai rectifié les carbures obtenus et engagé dans les combinaisons cristallisées précédentes les portions dont les points d'ébullition se rapprochaient le plus des corps que je pensais y trouver.

Destruction des dichlorhydrates.

J'ai transformé en carbures 200 gr. des fractions bouillant entre 120° et 133° sous 18 mm., par l'aniline à 180° .

J'ai traité successivement :

30 g. de portion 124° - 127° p ^r 30 g. d'aniline purifiée fraîchement distillée	
50 g. de portion 127° - 130° p ^r 50 g.	d ^o
60 g. de portion 127° - 130° p ^r 60 g.	d ^o
60 g. de portion 127° - 130° p ^r 60 g.	d ^o

et j'ai obtenu en tout 99 grammes de carbures que j'ai desséchés sur du sulfate de sodium anhydre. Ce mélange avait comme densité 0,853 à $+16^{\circ}$ et était presque inactif sur la lumière polarisée ($\rho = +0^{\circ}24'$) comme les chlorhydrates liquides dont j'étais parti ($+0^{\circ}20'$ à $+0^{\circ}24'$).

Fractionnement. — J'ai fractionné ce liquide sous 13 mm; il s'est partagé de la façon suivante :

PREMIER TOUR :	63°-64°.....	24 g.
	64°-65°.....	17 g.
	65°-66°.....	10 g.
	66°-67°.....	6 g.
	67°-68°.....	7 g.
	68°-69°..	5 g.
	69°-75°.....	11 g.
	75°-79°..	3 g.
	100°-120°.....	4 g.
	Résidu.....	1 g. 50

Au quatrième tour, la séparation étant faite de 2° en 2°, j'ai eu :

Eb ₁₃ 63°-65°	Eb ₇₆₀ 174°-177°	D = 0,844	N ^D ₁₄ = 1,4776	17 gr.
Eb ₁₃ 65°-67°	Eb ₇₆₀ 177°-179°	D = 0,849	N ^D ₁₄ = 1,4796	18 gr.
Eb ₁₃ 67°-69°	Eb ₇₆₀ 179°-181°	D = 0,852	N ^D ₁₄ = 1,4802	23 gr.
Eb ₁₃ 69°-71°	Eb ₇₆₀ 181°-184°	D = 0,855	N ^D ₁₄ = 1,4822	11 gr.

La réfraction moléculaire calculée pour C¹⁰H¹⁶ et 2 doubles liaisons est de 45,24.

On trouve en appliquant la formule de Lorentz à la fraction 67°-69°

$$M = \frac{n^2-1}{n^2+2} \times \frac{1}{d} \times P = \frac{2,1969-1}{2,1969+2} \times \frac{1}{0,852} \times 136 = 45,52$$

A la fraction 63°-65° 45,57

A la fraction 65°-67° 45,47

A la fraction 69°-71° 45,64

J'ai tenté de caractériser $\left\{ \begin{array}{l} \text{Le dipentène dans la tête 174°-177°} \\ \text{Le terpinène dans la portion 179°-181°} \\ \text{Le terpinolène dans la queue 181°-184°} \end{array} \right.$

*Caractérisation du dipentène à l'état de tétrabromure
dans la fraction 174°-177°*

J'ai suivi la technique de Wallach et Conrady (7).

Dans un flacon à large ouverture, bien séché, on met :

Carbure	5 ^{cc}
Alcool absolu	20 ^{cc}
Ether anhydre	20 ^{cc}

Ce liquide homogène est porté pendant une demi-heure dans un mélange réfrigérant de glace et de sel, donnant une température voisine de -12° à -15° , puis on ajoute peu à peu en agitant chaque fois pour éviter tout échauffement important 10 gr. de brome purifié et desséché sous l'acide sulfurique. Cette addition très lente dure environ une heure et demie. Vers la fin de l'absorption les cristaux apparaissent brusquement. On verse alors le contenu du flacon dans un cristalliseur de grande capacité pour favoriser l'évaporation de l'alcool et de l'éther. La cristallisation devient abondante. On essore à la trompe rapidement et on purifie par cristallisation dans l'alcool absolu. Après deux cristallisations j'ai isolé 0 g. 40 de tétrabromure fondant à 123° - 124° . Leur mélange avec le tétrabromure de dipentène du laboratoire fondait aussi à cette température.

*Caractérisation du terpinène à l'état de nitrosite
dans la fraction 179°-181°*

J'ai suivi la même marche que précédemment (page 30) en mettant en œuvre les quantités suivantes :

Carbure	10 g.
Acide acétique cristallisable ...	6 g.
Eau distillée	20 g.
Nitrite de sodium	6 g.

J'ai obtenu ainsi 1 gr. de produit brut fondant à 145° . Après 2 cristallisations dans l'alcool absolu, le point de fusion est monté à 155° . Le mélange de mon produit et du dichlorhydrate de terpinène du laboratoire fondait aussi à 155° .

*Caractérisation du terpinolène à l'état de tétrabromure,
dans la fraction 181°-184°*

J'ai suivi la technique indiquée par Wallach (8) un peu différente de celle utilisée pour la préparation du tétrabromure de dipentène.

On prend	}	Carbure	5cc
		Alcool amylique	5cc
		Ether anhydre	10cc

La suite de l'opération est identique. Elle m'a donné 0 gr. 80 de produit brut que j'ai fait cristalliser quatre fois dans l'alcool absolu. Le point de fusion qui était au début de 101° est monté à 112° puis à 114°5, puis à 116°. Le mélange avec le tétrabromure de terpinolène du laboratoire fondait aussi à cette température.

CONCLUSION. — J'ai donc caractérisé dans les queues de distillation des produits fournis par l'action du gaz chlorhydrique sec, à 60°-70°, sur un mélange à parties égales d' α pinène dextrogyre ayant $\alpha_D = +41^\circ 40'$, et d'alcool absolu :

Du dichlorhydrate de dipentène

Du dichlorhydrate de terpinène

et après destruction des composés chlorés par l'aniline :

Du dipentène

Du terpinène

Du terpinolène

CHAPITRE V

Etude des fractions de tête

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première partie est consacrée à l'étude des fractions liquides, la seconde à l'étude des cristaux.

PREMIERE PARTIE

Etude des fractions liquides

Je me suis borné à l'étude de la fraction 84° - 86° qui était de beaucoup la plus importante.

D'après les recherches des auteurs cités dans le premier chapitre de ce travail on aurait pu s'attendre à ce que cette fraction possédât la composition $C^{10}H^{16}$. ClH . Celle que j'avais correspondait assez bien aux données de M. Cachat par la densité (0,967), le pouvoir rotatoire ($+7^{\circ}56'$). Mais, ayant fait des dosages de chlore, je fus surpris d'en trouver beaucoup moins que la théorie.

	I	II	III	Théorie
Prise d'essai.	0,6883	0,7310	0,8642	20,28%
Cl Ag.....	0,3850	0,4037	0,4765	
Cl %.....	13,83%	13,68%	13,63%	

L'abaissement de la teneur en chlore aurait pu être dû à un carbure. Mais un indice d'iode ayant donné seulement 3,53 (le pinène demande près de 400) cette hypothèse devait être rejetée. Donc, sur $C^{10}H^{16}$ il s'était fixé autre chose que ClH et

comme je n'avais opéré qu'en présence d'alcool anhydre et de gaz chlorhydrique sec, je pouvais me demander si le corps qui accompagnait le monochlorhydrate de pinène ne résultait pas de la fixation d'une molécule d'alcool sur le carbure. J'ai orienté mes recherches dans ce sens, mais j'ai vérifié auparavant que la fraction liquide 84°-86° contenait bien du chlorure de fenchyle.

Caractérisation du chlorure de fenchyle.

PRINCIPE. — J'ai engagé le chlorure de fenchyle dans le complexe magnésien $C^{10}H^{17}$. Mg. Cl. qui, décomposé par l'eau, m'a donné le fenchol. L'oxydation de ce fenchol a fourni la fenchone qui, traitée par le chlorhydrate d'hydroxylamine, a donné la fenchonoxime cristallisée.

TECHNIQUE. — *Préparation du complexe magnésien $C^{10}H^{17}$* Mg. Cl. J'ai suivi la méthode de Barbier et Grignard (9). Un grand ballon de 3 litres, à 3 tubulures, surmonté d'un réfrigérant à reflux, est placé sur l'agitateur électrique. Une des tubulures latérales supporte une ampoule à robinet et l'autre permet l'arrivée d'un courant d'hydrogène sec fourni par un appareil de Kipp.

J'ai introduit dans le ballon un demi-atome de magnésium décapé avec un 1/6 de molécule de bromure d'éthyle destiné à la mise en train. La réaction s'est amorcée 5 minutes après environ. J'ai alors laissé tomber goutte à goutte une solution de 1/2 molécule de la fraction 84°-86°, soit 86 g., dans 90 g. d'éther anhydre. L'élévation de température fut très faible et l'agitation fut maintenue durant 4 jours. Puis le courant d'hydrogène fut remplacé par un courant d'oxygène sec qui traversa la masse constamment agitée pendant 24 heures.

Décomposition du magnésien par l'eau. — J'ajoutai environ 50 g. d'eau froide, ce qui amena une très faible élévation de température. La magnésie fut dissoute dans la quantité nécessaire de ClH dilué au 1/10°. Puis j'ai décanté la couche éthérée et l'ai desséchée deux fois sur du sulfate de sodium anhydre, ce qui m'a donné 1 g. d'un liquide ayant :

$$\rho = -7^{\circ}14'$$

$$D_{14} = 0,919$$

J'ai rectifié ce liquide sous la pression normale. Après deux tours j'ai recueilli

13 g. passant de 170° à 180° $\alpha_D = - 3^{\circ}25$

26 g. passant de 190° à 205° $\alpha_D = + 2^{\circ}44$

*Oxydation du fenchol et transformation de la fenchone
obtenue en fenchonoxime.*

J'ai oxydé la fraction de queue suivant le procédé de Montgolfier (10). J'ai introduit dans un ballon à long col surmonté d'un réfrigérant à reflux

25 g. de NO^3H fumant

25 g. de NO^3H ordinaire

Puis, goutte à goutte, les 26 g. de la fraction 190° - 205° . La réaction, violente au début, se calma et je chauffai alors deux heures au bain-marie bouillant. La fenchone étant fort peu attaquable dans ces conditions (11), ce chauffage n'offrait pas d'inconvénient. Je diluai alors avec de l'eau pour séparer la fenchone sous forme d'une huile qui fut décantée, puis neutralisai la solution acide avec de la soude; ceci me donna encore un peu d'huile qui fut extraite à l'éther et jointe à la précédente. Cette huile était colorée en jaune intense par les dérivés nitrés dont elle était souillée. Je l'en débarrassai par agitation avec de la soude en excès, l'entraînai à la vapeur d'eau, décantai et séchai sur SO^4Na^2 . J'obtins ainsi 9 g. d'une huile ayant dans l'alcool absolu $\alpha_D = 45^{\circ}62'$. Ce pouvoir rotatoire élevé, obtenu à partir d'un alcool à peine actif est presque une preuve de la présence de la fenchone. J'en ai fait l'oxime selon la méthode de Rimini (12) modifiée par M. Delépine (13).

On chauffe à reflux, avec précaution au début, pendant trois heures au bain-marie :

Produit 6 gr.

Soude en bâtons 12 gr.

Alcool à 95° 26 gr.

Chlorh. d'hydroxylamine ... 2 gr. 15

On ajoute, 3 fois de suite et toutes les 3 heures

Chlorh. d'hydroxylamine 2 gr. 15

Après la dernière addition, on prolonge le chauffage pendant 5 heures. On ajoute ensuite 400^{cc} d'eau distillée. L'oxime précipite, elle est essorée, lavée à l'eau et dissoute dans 50^{cc} de ClH dilué au 1/10. On filtre sur papier mouillé et on la précipite à nouveau par l'ammoniaque. J'ai obtenu ainsi 4 gr. de produit ayant dans l'alcool absolu $[\alpha]_D = +80^{\circ}2$. Pour purifier cette oxime, on la dissout dans 25 à 30^{cc} d'alcool à 95°, et on ajoute un poids de lessive de soude égal à celui de l'oxime. Puis on dilue avec 4 volumes d'eau distillée. La fenchonoxime précipite, tandis que la camphoroxime, s'il y en a, reste dans la solution alcaline.

La fenchonoxime a été essorée soigneusement. J'en ai eu 1 gr. 80 fondant à 123° et ayant dans l'alcool absolu $[\alpha]_D = +170^{\circ}9$. En ajoutant à la solution polarimétrique quelques gouttes de ClH, le pouvoir rotatoire passait à +134°8. Il devenait donc 1,25 fois plus fort. En me rapportant au travail de M. Delépine sur les fenchonoximes (13) j'en ai conclu que j'étais en présence de la β fenchonoxime. Pour des produits purs le pouvoir rotatoire est égal à +130° et passe à +160° sous l'influence de ClH.

La solution alcaline a été neutralisée par l'acide acétique. La camphoroxime a précipité. J'en ai recueilli 0 gr. 40 ayant dans l'alcool absolu $[\alpha]_D = +27^{\circ}52$, ce qui prouve que le fenchol obtenu par le complexe magnésien contenait un peu de bornéol qui s'était oxydé en camphre. Le signe négatif de la camphoroxime n'a rien de surprenant: la fenchonoxime dévie la lumière polarisée dans le même sens que la fenchone, alors que la camphoroxime dévie en sens inverse du camphre. Ayant ainsi décelé la présence du chlorure de fenchyle, j'ai poursuivi mes recherches pour expliquer le déficit de chlore dans la fraction 84°-86°. L'acide sulfurique concentré m'a fourni de précieuses indications.

Action de l'acide sulfurique concentré sur la fraction 84°-86°.

Caractérisation d'un dérivé éthylique.

J'ai ajouté 25^{cc} de SO⁴H² concentré à 100 gr. de fraction 84°-86°. Le mélange est devenu rouge brun et s'est gélifié. Puis il s'est produit une cristallisation abondante qui a été

favorisée par une agitation continue. Au bout de 2 heures, le solide a été essoré sur du coton de verre. Il pesait 12 gr. et fondait à 104°. Après deux cristallisations dans l'alcool méthylique le point de fusion est monté à 127°, et il n'a pas varié quand j'ai mélangé le corps avec du monochlorhydrate de pinène purifié, préparé au laboratoire.

Le solide était donc du monochlorhydrate de pinène qui, malgré les distillations et les refroidissements était resté en dissolution dans la fraction liquide 84°-86°.

Dans la fiole à essorer se trouvaient deux couches que j'ai étudiées séparément

Une couche inférieure rouge A, ou couche sulfurique;

Une couche supérieure incolore B, ou couche non sulfurique.

Etude de la couche sulfurique. — Je l'ai précipitée dans l'eau. Il s'est produit une émulsion blanche (phénomène d'halochromie) qui en 48 heures s'est partagée en deux couches. La plus légère, desséchée sur du sulfate de sodium, a été distillée sous 18 mm.

30 grammes ont donné

24 gr. bouillant à 84°-86° sous 18 mm.

5 gr. résidu noir.

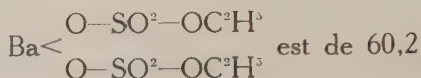
La couche inférieure aqueuse, très acide, a été divisée en deux parties : Une partie a été distillée directement et dans le distillat j'ai caractérisé l'alcool par le mélange chromique, et par la formation d'iodoforme en milieu alcalin. L'autre partie a été neutralisée par de la baryte en excès. Le liquide filtré a été saturé par un courant de CO² jusqu'à cessation de précipité, puis porté à l'ébullition pour détruire le carbonate acide de baryum. Puis j'ai concentré fortement au bain-marie, et j'ai fait cristalliser dans le vide. Il s'est déposé 4 gr. d'une masse jaunâtre que j'ai fait recristalliser dans l'eau. J'ai obtenu ainsi 2 gr. de cristaux blancs que j'ai analysés. La perte en eau, effectuée sur 0 gr. 6050 à 100° a été de 0 gr. 0648 et un dosage de baryum, par calcination avec de l'acide sulfurique dans un creuset de platine a donné

Prise d'essai (sel sec) 0 g. 5402

SO⁴Ba = 0 gr. 3254

Ba% = 60,2

Le pourcentage de baryum dans l'éthylsulfate de baryum sec, de formule



Le sel obtenu était donc bien de l'éthylsulfate de baryum. D'ailleurs 1 gr. de ce sel a été additionné de 10^{cc} de SO⁴H² dilué (SO⁴H², 2^{cc}; eau distillée q. s. pour 10^{cc}). Le mélange a été distillé très lentement et le distillat a présenté les réactions de l'alcool.

Etude de la couche non sulfurique. — Je l'ai lavée à l'eau froide. L'émulsion formée, très stable, a été détruite par l'éther. L'eau inférieure a été rejetée. La partie supérieure, après évaporation de l'éther et agitation avec du sulfate de sodium anhydre à deux reprises, a été refroidie à —15°. Il s'est déposé 14 gr. de cristaux fondant à 127° avec le monochlorhydrate de pinène du laboratoire. Le liquide essoré, rectifié, passait encore à 84°-86° sous 18 mm. et contenait 15,41% de chlore.

Le tableau suivant résume ces expériences :

		Précipité-Monochlorhydrate de pinène F-127°....	12 g.	
Produit initial 100 gr.	LIQUEUR NON SULFURIQUE	{	Lavée à l'eau et refroidie à -15° , dépôt de monochlorhydrate crist.	14 g.
			Rectifiée ensuite, bout à 84° - 86° sous 18 mm.	18 g.
			Résidu noir	9 g.
Eb 18 mm = 84° - 86°	{			
D ₁₆ = 0,967				
Cl % = 13,70				
Traité par 25 ^{cc} —SO ⁴ H ² pur				
	</			

L'alcool trouvé ne pouvait provenir que de la formation de bornylate ou d'isobornylate d'éthyle. J'ai cherché à isoler ce corps en détruisant les composés chlorés qui l'accompagnaient, et en supposant que l'éther-oxyde résisterait à l'action des alcalis ou des phénolates alcalins.

Essai d'isolement de l'éther-oxyde. — J'ai débarrassé de son chlore autant que j'ai pu une partie de la fraction 84°-86°, au moyen du naphtolate de potasse (réaction analogue à celle qui donne du camphène à partir du monochlorhydrate de pinène). J'ai donc porté pendant 10 minutes à 175° pour éliminer l'eau

300 g. de naphtol B

130 g. de potasse caustique à 80 %

Après refroidissement j'ai ajouté 170 g. de fraction 84°-86°. J'ai surmonté le tout d'un réfrigérant à reflux et ai maintenu la température à 155°-160° pendant 4 heures. Puis j'ai remplacé le réfrigérant ascendant par un réfrigérant descendant et j'ai distillé. J'ai obtenu deux couches non miscibles : l'eau inférieure a été rejetée ; la couche supérieure a été séchée sur du sulfate de sodium et rectifiée à la pression ordinaire avec une colonne courte et large.

Le poids initial était de 148 grammes. Au sixième tour j'ai séparé les fractions suivantes :

150°-155°	10 g.	$\rho = +28^{\circ}04'$
155°-160°	43 g.	+32°06'
160°-165°	10 g.	+33°20'
165°-170°	4 g.	+30°
170°-175°	1 g.	
175°-180°	5 g.	+20°24'
180°-185°	3 g.	+11°22'
185°-190°	19 g.	+ 8°08'
190°-195°	20 g.	+ 1°40'
195°-198°	14 g.	+ 3°48'
Résidu noir	5 g.	

Les fractions de tête contenaient du camphène que j'ai isolé à l'état pur et dont les propriétés correspondaient à celles du

produit préparé au laboratoire. Ce camphène provenait de la décomposition, par le naphtolate, du monochlorhydrate contenu encore en dissolution dans la fraction 84°-86°. D'autre part, j'ai fait un dosage de chlore sur la partie 195°-198° :

Prise d'essai 0 g. 8275 Cl. Ag=0,1416 Chlore 4,22%

La densité à +7° était de 0,919. J'ai traité à nouveau ces fractions de queue 190°-198° par le naphtolate alcalin, à 210°-220° pendant deux heures et j'ai obtenu finalement un liquide de densité $D_{11}=0,910$ ayant $\rho=+2^{\circ}40'$ sous 1 décimètre et contenant un peu de chlore (0,94%). Ce n'était pas un carbure car il bouillait trop haut (197°-200°) et sa densité était trop élevée. Ses propriétés générales le rapprochaient beaucoup de l'isobornylate d'éthyle décrit par Semmler (14) que j'ai préparé selon la méthode indiquée par cet auteur.

Préparation de l'isobornylate d'éthyle. — 10 g. de camphène ont été dissous dans 100^{cc} d'alcool absolu contenant 2 % de Cl.H. La solution, dont le pouvoir rotatoire était de $+3^{\circ}24'$ sous 2 décim., a été chauffée en tube scellée pendant 12 heures à l'autoclave à 120°. Le pouvoir rotatoire est devenu $-0^{\circ}58'$. J'ai précipité dans l'eau; il s'est séparé une huile légère que j'ai décantée et séchée sur du sulfate de sodium. D'autre part, la masse aqueuse a été épuisée à trois reprises avec de l'éther.

Ces liqueurs éthérée réunies ont été lavées 3 fois à l'eau distillée, puis desséchées; le résidu a été joint à l'huile précédente après évaporation de l'éther. J'ai distillé à la pression normale les 9 g. ce liquide ainsi recueillis, ce qui m'a donné

195°-200°	3 g.	$\rho=-1^{\circ}26'$
200°-204°	6 g.	$\rho=+2^{\circ}02'$

La portion 200°-204° avait une densité $D_{10}=0,912$ et représentait de l'isobornylate d'éthyle souillé d'un peu de chlore (0,40 %). Malgré de nombreux essais d'élimination totale du chlore, je n'ai pas réussi à isoler l'éther-oxyde de ma fraction 84°-86° à l'état pur, mais ces essais prouvent suffisamment sa présence.

Ce corps se trouve dans la portion 84-86°, sans doute parce qu'il forme avec le monochlorhydrate de pinène et le chlorure de

fenchyle un mélange azéotropique que l'on réussirait difficilement à séparer par addition d'autres corps. Je n'ai pas abordé ces recherches, puisque j'avais caractérisé l'alcool d'une façon certaine dans mon produit.

DEUXIEME PARTIE

SECTION I

Etude des cristaux séparés des fractions de tête.

Rappelons qu'il avait été isolé, au cours des distillations et refroidissements des produits de chlorhydratation

545 g. de cristaux ayant dans l'alcool absolu $[\alpha]_D = +24^{\circ}26'$
(fractions bouillant de 80° à 95°)

300 g. de cristaux ayant dans l'alcool absolu $[\alpha]_D = +20^{\circ}52'$
(fractions bouillant de 95° à 105°)

Après quelques mois un liquide s'était déposé dans le bas des flacons, les cristaux supérieurs restant bien secs. Les pouvoirs rotatoires de ces cristaux secs étaient alors devenus :

$$[\alpha]_D = +23^{\circ}46' \text{ pour les cristaux ayant primitivement } [\alpha]_D = +20^{\circ}52'$$

$$[\alpha]_D = +24^{\circ}12' \text{ pour les cristaux ayant primitivement } [\alpha]_D = +24^{\circ}46'$$

Après recristallisation dans l'alcool éthylique, ces pouvoirs rotatoires variaient très peu. Ce monochlorhydrate était donc constitué par un mélange de chlorure de bornyle, et d'un autre corps qui affaiblissait son pouvoir rotatoire; ce corps pouvant être soit du chlorure de bornyle racémisé, soit du chlorure d'isobornyle lévogyre. Pour m'en assurer, j'ai fait sur ces cristaux une recherche quantitative de chlorure d'isobornyle, par la méthode de Meerwein (15) (voir plus loin). Pour cela, on porte à l'ébullition pendant 1 heure avec une solution titrée d'éthylate de sodium dans l'alcool à 95° les cristaux susceptibles de ren-

fermer du chlorure d'isobornyle. Puis on titre l'excès de soude avec une solution tirée de ClH dans l'alcool absolu en présence de phénolphthaléine. Ce dosage, appliqué aux cristaux ayant $[\alpha]_D = +23^\circ 46'$ m'a donné, pour une prise d'essai de 1 g. 970

0 g. 256 de chlorure d'isobornyle, soit 12,99 %

De même les cristaux ayant $[\alpha]_D = +24^\circ 12'$ contenaient 12,46% de chlorure d'isobornyle (prise d'essai 2 g. 3514, chlorure d'isobornyle 0 g. 293).

Ce chlorure d'isobornyle ayant des solubilités très voisines de celles du chlorure de bornyle, il est très difficile de séparer ces 2 corps par cristallisations fractionnées. Aussi le pouvoir rotatoire des cristaux restait-il faible après recristallisation dans l'alcool. Pour le faire monter et prouver que c'était bien le chlorure d'isobornyle qui l'affaiblissait, il fallait détruire ce dernier. J'ai employé, dans ce but, la réaction précédente que j'ai appliquée à 15 g. de cristaux ayant $[\alpha]_D = +23^\circ 46'$. D'après le dosage, ils contenaient sensiblement 1 g. 95 de chlorure d'isobornyle. J'ai donc ajouté une quantité d'éthylate supérieure à la quantité nécessaire et après une heure d'ébullition, j'ai dilué avec de l'eau distillée. Le produit précipité a été essoré, fortement pressé entre des doubles de papier filtre, et distillé à la pression normale. Il est passé d'abord de l'eau, puis de 155° à 160° un solide, et de 195° à 208° un autre solide. Une série de rectifications m'a permis d'isoler d'une part 0 g. 40 de camphène actif ayant les caractères suivants :

Eb₇₆₀ 155° - 156° F. 43° $[\alpha]_D = +78^\circ 50'$ dans l'alcool absolu et d'autre part 9 g. de monochlorhydrate de pinène relativement pur :

Eb₇₆₀ 205° - 208° F. 129° $[\alpha]_D = +32^\circ 02'$ dans l'alcool absolu

J'ai fait monter le pouvoir rotatoire de ce monochlorhydrate jusqu'à $+33^\circ 59'$ et me suis arrêté à ce degré de pureté (Darmois indique qu'il a obtenu du chlorhydrate ayant $[\alpha]_D = +36^\circ$ après plusieurs cristallisations dans l'alcool absolu).

Dans la chlorhydratation du pinène en présence d'alcool absolu, il se forme donc du chlorure d'isobornyle à côté du chlorure de bornyle. J'ai vérifié qu'on en obtenait d'ailleurs toujours, quelles que soient les conditions de la chlorhydratation du pinène (à sec ou en présence d'un solvant et à diverses

températures). J'ai examiné des cristaux séparés par M. Cachat au cours de ses recherches; tous contenaient du chlorure d'isobornyle. Ainsi des cristaux secs obtenus par chlorhydratation de l' α pinène dans la glace fondante et ayant dans le chloroforme $[\alpha]_D = + 31^{\circ}4$ contenaient 4,94 % de chlorure d'isobornyle; et des cristaux obtenus par chlorhydratation à sec, à 100° , ayant $[\alpha]_D = + 26^{\circ}2$ contenaient 10,91 % de chlorure d'isobornyle.

Dans le cas particulier de la chlorhydratation en milieu alcoolique, il était donc intéressant d'examiner l'action de l'alcool sur les monochlorhydrates formés en premier lieu et de voir si ces produits ne pouvaient pas s'isomériser sous son influence. Je me suis arrêté aux trois chlorures suivants :

Chlorure de bornyle;

Chlorure d'isobornyle;

Chlorhydrate de camphène

et j'ai cherché à obtenir des substances aussi bien définies que possible. J'ai étudié systématiquement l'action de l'alcool absolu sur chacun d'eux, dans les conditions de ma chlorhydratation.

N'ayant trouvé sur le chlorhydrate solide de pinène et sur le chlorhydrate de camphène que des indications confuses, j'ai d'abord dressé un état de nos connaissances sur ces substances; l'exposé historique fera l'objet de la seconde section.

SECTION II

HISTORIQUE

du chlorhydrate solide de pinène et du chlorhydrate de camphène

AVERTISSEMENT

Les travaux que nous rapportons s'étendent sur plus d'un siècle; la nomenclature des substances a naturellement varié avec les idées régnantes et la connaissance des faits; la même substance peut porter plusieurs noms, une même dénomination

couvre parfois des produits très différents; il n'est pas inutile de rassembler dès l'abord les synonymes.

Huile de térébenthine = Huile essentielle de térébenthine = Essence de térébenthine.

Camphre artificiel = Chlorhydrate solide de pinène = Chlorhydrate solide de térébenthène.

Base d'un chlorhydrate = Carbone qui se combine à l'acide chlorhydrique.

Camphène pour Dumas, Soubeiran et Capitaine = Partie de l'essence de térébenthine qui se combine à l'acide chlorhydrique et qui est probablement identique à l'essence pure.

Camphène pour Berthelot = sens actuel.

Térébène pour Soubeiran et Capitaine = carbone qu'on sort du camphre artificiel.

Térébène de Deville, Riban = carbone qu'on sort du chlorhydrate liquide = celui que l'acide sulfurique forme avec l'essence = Ce térébène est un mélange de carbures, riche en dipentène et camphène.

Térébenthène pour Berthelot, Riban = fraction de tête des essences de térébenthine lévogyres, terme devenu pinène, mélange d' α pinène et de β pinène (ou nopinène).

Australène = pinène dextrogyre.



L'action de l'acide chlorhydrique sur l'essence de térébenthine paraît avoir été réalisée très anciennement. L'indication la plus éloignée de nos jours que nous ayons pu trouver est dans une dissertation de Pott, professeur de Chymie et membre de l'Académie Royale des Sciences de Berlin: *Sur le sel commun* (Berlin 1739), reproduite dans la traduction qu'en a faite Demachy (16).

« Pour peu que l'acide marin soit concentré, il fait effervescence avec les huiles éthérées et il en résulte toujours une sorte de résine. C'est à ce dessein que j'ai mêlé deux onces de sel marin bien desséché avec une once d'huile de vitriol; les vapeurs passaient dans un récipient où j'avais eu le soin de

mettre deux onces d'huile de térébenthine qui, par ce moyen, recevait immédiatement les vapeurs de l'esprit de sel; ces vapeurs rougissaient l'huile en s'y mêlant (en note : l'épaississaient-elles ? Il me semble que c'est ce qu'on doit attendre de ce mélange). »

Et plus loin, Pott ajoute :

« Les anciens chymistes recommandaient dans les cas de goutte, de paralysie, d'atrophie, de callosités ou d'humeurs schirreuses, l'application d'un mélange d'acide marin avec l'huile de térébenthine. »

Cette préparation a figuré, plus ou moins modifiée, sous les noms : liniment résolutif, savon arthritique, esprit arthritique de Pott, dans diverses pharmacopées; nous l'avons retrouvée dans *Dispensatorium lippiacum genio moderno accommodatum Lemgoviae*, 1794, vol. II, p. 280 (Pharmacopée de la principauté de Lippe Schaumbourg 1794).

Rec. { Sel commun
 { Essence de térébenthine, de chaque deux parties

Verser dessus avec précaution

Acide sulfurique concentré : 1 partie.

Distiller le mélange au bain de sable.

Elle a figuré, sous la même forme, d'après la Pharmacopée universelle de A.-J.-L. Jourdan, Paris 1840, dans :

Pharmacopœa herbipolitana (Wurzburg, 1796);

Pharmacopœa batava, complétée par Niemann,
(Leipzig, 1811);

Pharmacopœa slesvico-holsatica (Kiel, 1831);

Pharmacopœa saxonica Dresde, 1837).

Le *Formulaire magistral et Mémorial pharmaceutique*, de C.-L. Cadet de Gassicourt (Paris 1812) et *Pharmacopœa medici practici universalis*, de F. Swediaur, 2^e édit., annotée par J. B. van Mons (Bruxelles 1817), ont adopté la formule

Essence de térébenthine 2 parties

Acide chlorhydrique 1 partie Distillez

Cette formule a été reproduite dans toutes les éditions de *L'Officine* de Dorvault, de 1844 à nos jours.

MARGES, chirurgien, dans son *Examen chymique des différents remèdes employés par les Empyriques pour traiter les maladies vénériennes, etc.*, indique qu'il a obtenu « après digestion d'un mélange d'acide marin et d'huile de térébenthine (*sic*) des petites concrétions salines qui, au bout d'un certain temps, sont devenues plus considérables et ont pris enfin la figure d'un sel cristallin; tandis que l'huile qui les surnageait s'est colorée en rouge et a acquis une consistance assez épaisse. Les huiles d'aspic et de lavande, digérées avec le même acide, ont offert des phénomènes semblables ». Cette mention de la première combinaison cristallisée obtenue par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'essence de térébenthine est rapportée dans une observation qu'a faite Parmentier dans sa traduction des *Récréations physiques, économiques et chimiques de Model* (Paris 1774, t. I, p. 400). Nous verrons plus loin ce que Berthelot a isolé dans cette réaction.

PETER WOULFE (1800) (17) observa aussi la formation d'un produit solide avec l'essence de térébenthine et l'acide chlorhydrique, mais son observation est restée sans écho. L'huile de térébenthine fut traitée par la condensation des vapeurs d'un mélange de sel ammoniac, une livre, huile de vitriol, une livre, et eau, un quart de livre; l'essence se colora et s'échauffa moins que par le traitement direct avec d'autres acides, mais elle fut presque toujours coagulée.

KIND (1803). — L'intérêt suscité par la « *Liquor Arthriticus Pottii* » conduisit un apothicaire d'Eutin nommé Kind (*), à faire de nouvelles recherches sur ce médicament. Il publia le résultat de ses observations dans le *Trommsdorf's Journ. der Pharm* (18). Il relia une cornue tubulée à deux flacons laveurs contenant autant d'essence de térébenthine ordinaire qu'il y avait de chlorure de sodium dans la cornue. Il introduisit ensuite dans celle-ci un poids d'acide sulfurique concentré égal à la moitié du sel employé. Il chauffa progressivement ce mélange acide. Le gaz barbotte dans l'essence; celle-ci prit une teinte jaune, puis brune et devint brun foncé à la fin de l'opération. Pendant ce temps la masse s'échauffa, et après

(*) Eutin, province de Holstein (Allemagne). — On écrit aussi Kindt.

refroidissement le liquide s'était transformé, presque en totalité, en un solide cristallin que l'auteur prit pour du camphre. L'auteur cherche à expliquer le brunissement de la liqueur en disant que la grande tendance que montre l'acide chlorhydrique pour s'unir à l'eau a pour effet de faire entrer en combinaison les divers éléments existant dans l'essence de térébenthine, et le carbone, mis en liberté, colore le liquide. Ces cristaux sont constitués essentiellement par du monochlorhydrate solide de pinène, obtenu ainsi pour la première fois sous forme cristallisée; c'est pourquoi de nombreux ouvrages désignent ce corps sous le nom de camphre de Kind:

Il est très difficile de se rendre compte de la nature des produits obtenus par Kind dans sa réaction, car il est parti d'une essence impure et, dans son mémoire, il n'est dit nulle part qu'il essaya d'opérer à l'abri de l'humidité; enfin, il n'a rien fait pour éviter l'échauffement de la masse; il est donc assez vraisemblable qu'à côté des monochlorhydrates liquide et solide de pinène, il dut obtenir une assez grande quantité de dichlorhydrate de dipentène.

TROMMSDORF (1803). — La même année Trommsdorf (19), chercha à utiliser la découverte de Kind pour essayer d'obtenir du camphre au plus bas prix. Il prit deux flacons de Wolff munis chacun d'un tube de sûreté: dans l'un il versa huit onces d'essence de térébenthine, dans l'autre huit onces d'eau. Il relia l'un à l'autre les deux flacons et les fit communiquer avec une cornue reposant sur du sable. Cette cornue fut chargée avec huit onces de chlorure de sodium fondu, encore chaud, et quatre onces d'acide sulfurique pur et concentré. Le gaz chlorhydrique se dégagait et traversa l'essence de térébenthine pendant 4 heures. L'essence prit d'abord une faible teinte jaune citron, puis devint trouble et des gouttelettes rouges apparurent sur les parois du flacon. Puis la couleur fonça nettement et la cristallisation se produisit. Après 24 heures de repos le flacon contenait une masse solide cristalline surmontée d'un liquide brun. Ce solide fut essoré soigneusement et Trommsdorf le compara au camphre naturel. Les propriétés de ces deux corps différaient sensiblement, mais l'auteur soupçonna la possibilité d'obtenir le camphre synthétique à partir de son produit.

Trommsdorf explique la formation des cristaux en disant que l'acide chlorhydrique, très avide d'eau, amène une partie de l'hydrogène de l'essence de térébenthine à se combiner avec l'oxygène; les autres composants de l'essence se trouvent alors en proportions convenables pour former du camphre. L'auteur chlorhydrata à nouveau les liquides bruns qui surnageaient la partie cristallisée, ou qui provenaient de l'essorage des cristaux. Il obtint une nouvelle masse cristallisée, mais qui n'avait plus, comme la précédente, une forte odeur camphrée; il crut avoir provoqué une décomposition. Il recueillit d'ailleurs encore un liquide brun, huileux. La masse solide du début pesait 1 once 6 drachmes, et l'ensemble des cristallisations successives provenant des liquides bruns pesait 3 drachmes. Trommsdorf répéta toutes ces expériences en utilisant la moitié du poids du chlorure de sodium mis en œuvre précédemment; il constata les mêmes rendements; ceci n'a rien de surprenant, le chlorure de sodium, en excès dans la première expérience n'avait pas été attaqué.

Remarquons que comme Kind, Trommsdorf n'a cherché à éviter ni l'humidité, ni l'échauffement de l'essence au moment de la chlorhydratation et surtout de la cristallisation.

CLUZEL, CHOMET et BOULLAY (1804), chargés par la Société de Pharmacie d'examiner la découverte de Kind, reprirent ses expériences et complétèrent ses observations (20). Ils constatèrent que la production de camphre est constante d'après les proportions indiquées et quelle que soit l'espèce d'huile de térébenthine, que le produit camphorique peut être évalué à la moitié environ de la quantité d'huile employée. Le camphre artificiel diffère du camphre naturel par sa saveur moins amère, son odeur moins pénétrante et la façon dont il se comporte avec les acides nitrique et acétique. Dans l'opération d'où résulte ce camphre, il se forme une véritable combinaison d'acide muriatique et d'huile volatile.

GEHLEN (1806). — Toutes ces expériences excitèrent une vive curiosité et en 1806, Gehlen les rapportait longuement dans le *Journal der Chemie* en y ajoutant les siennes propres (21); il en avait fait le sujet d'une conférence en février 1805, devant la Société pharmaceutique de Berlin, le jour anniversaire de sa

fondation. Il retrouve à peu près les résultats de Boullay, Cluzel et Chomet. Il essaya de faire réagir parallèlement l'acide fluorhydrique, le gaz sulfureux, l'ammoniaque, mais sans résultat; il nota que le chlorhydrate solide était accompagné de liquide, que la réaction avait lieu sans dégagement gazeux et que, par conséquent, ces corps devaient être composés des parties de leurs constituants.

THENARD (1809). — Thénard fit à son tour une série d'expériences, et en relate ainsi le cours (22) :

« Cent grammes d'essence de térébenthine, purifiée par la distillation et plongée dans un mélange de glace et de sel, ont absorbé 30 grammes de gaz muriatique. Le gaz n'a passé en partie à travers la liqueur que lorsque l'opération a été presque terminée. L'huile essentielle s'est prise en une masse cristalline et molle dont on a séparé, en la faisant égoutter pendant 3 jours, 20 grammes d'un liquide chargé de beaucoup de cristaux, et près de 110 grammes d'une substance blanche, grenue, cristalline, volatile, et dont l'odeur surtout était sensiblement camphrée...

« Quant à la portion liquide provenant de la masse cristalline, et dont le poids était de 20 grammes, elle était blanche et répandait des vapeurs acides; cessait d'en répandre au bout de quelques jours d'exposition à l'air, et n'était presque plus acide; se prenait en masse cristalline à un froid de quelques degrés au-dessous de 0 et contenait en combinaison intime beaucoup d'acide muriatique. »

Thénard fait remarquer que son liquide est incolore et non noir comme celui de Gehlen. Il exprime des vues très exactes sur la nature du solide et même du liquide.

« Je crois, continue-t-il, que l'huile essentielle de térébenthine n'est point décomposée par l'acide muriatique, et que par conséquent ces deux corps, combinés ensemble dans de certaines proportions, forment la concrétion camphrée; qu'il en est probablement de même de la petite proportion du produit liquide qu'on obtient; que, pourtant, il serait possible que la différence qui existe entre la concrétion camphrée et le produit liquide tînt à ce que l'essence renfermerait un peu d'une huile étrangère susceptible de former avec l'acide muriatique un composé liquide...

« Il n'est pas certain que cette combinaison, quelle qu'elle soit, ait les plus grands rapports avec le camphre. Le camphre du commerce ne paraît contenir aucun acide minéral. »

Depuis Thénard aucun observateur n'a eu aussi peu de liquide, ni obtenu 110 grammes de solide pour 100 grammes d'essence. Il n'avait sans doute pas bien essoré ses cristaux. Il faut cependant reconnaître qu'il avait dû opérer avec beaucoup d'habileté pour obtenir un liquide incolore.

HOUTON-LABILLARDIÈRE (1818). — Ce chimiste (23) rechercha si les relations de l'essence avec le camphre artificiel n'étaient pas les mêmes que celles de l'alcool avec l'éther muriatique (chlorure d'éthyle). Il opéra avec du gaz chlorhydrique sec à quelques degrés au-dessus de zéro. Il obtint du solide et du liquide, sans formation d'eau. Par l'analyse il prouva l'absence d'oxygène aussi bien dans le solide que dans le liquide et en même temps dans l'essence rectifiée, mais ses données quantitatives sont inexactes (14,07 % d'acide chlorhydrique).

Th. de SAUSSURE (1820). — Etudiant l'action de l'acide chlorhydrique sur quelques essences, il établit que les combinaisons cristallisées obtenues avec l'essence de térébenthine et l'essence de citron, ne sont pas identiques (24); l'essence de térébenthine absorbe 165 fois son volume de gaz muriatique à 22° sous 724 mm. (monochlorhydrate) contre 286 pour l'essence de citron (dichlorhydrate). Quoique de même composition centésimale ces essences donnent des produits différant par leur solubilité, leur cristallisation, leur stabilité.

OPPERMANN (1831). — Oppermann, de Strasbourg (25) eut le premier l'idée de dessécher l'acide chlorhydrique en le faisant passer sur du chlorure de calcium fondu. Le gaz saturait ensuite l'essence de térébenthine contenue dans un tube de deux pieds de long et un pouce et demi de large, incliné sous un angle de 45°. L'auteur laissa l'essence s'échauffer pendant l'opération et obtint un poids de solide égal à la moitié de celui de l'essence. (Pour 100 parties d'huile Trommsdorf avait obtenu 26,6 parties de camphre artificiel, Cluzel 47 parties, Thénard 110 parties).

Oppermann s'occupa de déterminer la composition du camphre artificiel, mais ne réussit pas exactement (17,7 % de chlore). Il remarqua que ce camphre était en partie décomposé par la chaux. Pour en dégager entièrement le chlore, il le fit passer en vapeurs à une douce chaleur sur de morceaux de chaux calcinée et l'opération fut répétée jusqu'à ce que le potassium n'indiquât plus de trace de chlore. Dix passages sur la chaux donnèrent une huile claire, transparente, qui se prit en masse solide et blanche à $+10^{\circ}$ ou $+12^{\circ}$. Il en fit l'analyse et trouva

Carbone (pour cent)	88,14 et 88,48
Hydrogène (d°)	11,87 et 11,85

Pour prouver que cette huile était vraiment la base du camphre artificiel, il dirigea sur la substance liquéfiée un courant de gaz chlorhydrique; elle l'absorba avidement en donnant un composé cristallisé, fusible à température élevée, ayant l'odeur et le goût du camphre.

Il est certain qu'Oppermann a eu entre les mains un camphène relativement pur; la découverte de ce corps est attribuée à Berthelot.

DUMAS (1883) fit remarquer (26) que la purification du camphre artificiel sur de la chaux ou de la craie pouvait le dépouiller d'une partie de son acide. Il refit l'analyse de produits purifiés, lavés à l'alcool, fondus ou desséchés dans le vide; la composition trouvée fut :

C	de 70,0 à 70,5 pour 100
H	de 9,7 à 10,0 (d°)
Cl	de 19,4 à 20,3 (d°)

Ces résultats lui permirent d'établir la formule définitive : $C^{10}H^{16}$, ClH. Le camphre artificiel du citron a pour formule $C^{10}H^{16}$, 2 ClH. Dans ce mémoire, Dumas proposa pour les carbures considérés comme bases de ces camphres la désignation *ène* évitant la confusion avec les alcalis végétaux. Il appela camphène la partie de l'essence de térébenthine qui se combine à l'acide chlorhydrique et qui est probablement identique avec l'essence pure. Le camphre artificiel de térébenthine est alors pour lui du camphène chlorhydraté.

BLANCHET et SELL (1833). — Ces auteurs préparèrent aussi le camphre artificiel par action de l'acide chlorhydrique sec sur de l'essence sèche, sans refroidissement (27). La partie solide exprimée fut dissoute dans de l'alcool bouillant, les cristaux obtenus lavés à l'alcool froid, séchés au bain-marie et sublimés sur de la chaux vive. Leur point de fusion était de 115° , et leur point d'ébullition 165° . Le dosage du chlore (19,24 à 19,48 %) confirma la formule de Dumas.

SOUBEIRAN et CAPITAIN (1840). — Contrairement à l'assertion de Dumas, les auteurs montrèrent (28) que l'essence de térébenthine ne se transforme que très incomplètement en camphre solide; la chlorhydratation donne toujours une combinaison solide et une combinaison liquide; la combinaison liquide retient d'ailleurs une grande quantité de camphre solide. Comme Oppermann, ils décomposèrent par la chaux le chlorhydrate solide et donnèrent au carbure dépouillé d'acide chlorhydrique le nom de térébène ($Eb\ 156^{\circ}$); ce carbure a la même composition chimique, la même capacité de saturation que l'essence originelle; mettant à profit la découverte récente de Biot, ils constatèrent que le pouvoir rotatoire (lévogyre) de l'essence de térébenthine $[\alpha]_D = (-43^{\circ}38')$ se conservait avec le même sens dans le chlorhydrate $[\alpha]_D = (-34^{\circ}07'$ dans l'alcool) et disparaissait avec le térébène. La combinaison solide que le térébène donne avec l'acide chlorhydrique a tous les caractères du camphre solide de térébenthine, mais son pouvoir rotatoire est nul.

H. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE (1840). — Etudiant à son tour l'essence de térébenthine (29), Deville n'a guère apporté que confusion dans la question. Il a appelé térébène le carbure inactif retiré du chlorhydrate liquide, par conséquent différent du térébène précédent; il a appelé aussi camphène le carbure correspondant au chlorhydrate solide identique à l'essence originale et non pas celui qu'on isole par enlèvement de l'hydra-cide. Il fit agir le chlore sur le camphre artificiel sans donner les caractéristiques de celui-ci.

BERTHELOT (1852). — Berthelot montra que l'essence de térébenthine peut aussi bien que l'essence de citron donner un dichlorhydrate cristallisé (1); il suffit de la traiter, non plus par

l'hydracide gazeux sec, mais pendant plusieurs semaines, par une solution aqueuse saturée d'acide chlorhydrique; on obtient les mêmes cristaux qu'avec l'essence de citron, inactifs sur la lumière polarisée. C'est ce que nous appelons le dichlorhydrate de dipentène. Les cristaux obtenus par Marges étaient, en raison de leur mode de formation, de même nature. Il se forme en même temps que le dichlorhydrate un monochlorhydrate, identique au camphre artificiel; on peut l'isoler par l'acide nitrique fumant qui détruit complètement les autres chlorhydrates.

Berthelot montra en outre que le camphène, obtenu en décomposant par la chaux le camphre artificiel d'essence de térébenthine, traité dans les mêmes conditions par l'acide chlorhydrique fumant donne rapidement, non pas un dichlorhydrate, mais le camphre artificiel imprégné d'un peu de liquide.

Il mit en évidence le rôle du solvant dans le rendement en camphre artificiel. La quantité d'acide chlorhydrique absorbée par l'essence de térébenthine varie avec la manière dont cette absorption se fait. Plus elle est ralentie, plus l'essence absorbe d'acide chlorhydrique. Avec l'essence et le gaz secs on produit surtout le monochlorhydrate solide. Si on dissout l'essence dans un solvant tel que l'acide acétique, l'alcool ou l'éther, on obtient des mélanges de mono et de dichlorhydrates, le dichlorhydrate se formant d'emblée puisque la chlorhydratation du monochlorhydrate ne l'engendre pas.

Après avoir étudié le rôle des solvants, Berthelot examina l'influence de la température et de l'origine de l'essence (30). La chaleur suffit-elle à altérer l'essence de térébenthine? Chauffée à l'ébullition à feu nu pendant 72 heures, l'essence a conservé le même pouvoir rotatoire. Par contre, en présence d'acide, le pouvoir rotatoire s'abaisse vite.

Sur le conseil de Thénard il traita l'essence du commerce à diverses températures par l'acide chlorhydrique gazeux. A — 30° la masse resta liquide et l'absorption de l'acide chlorhydrique ne dépassa pas les trois quarts de la quantité absorbée à la température ordinaire. Retiré du mélange réfrigérant, le liquide s'échauffait rapidement et la température s'élevait jusqu'à 40°-50°; aucun composé solide n'apparut, cependant une

portion du liquide traitée par l'acide nitrique fumant permit d'isoler du camphre artificiel.

La réaction faite à 0° donna un liquide qui laissa bientôt cristalliser 51 % de son poids de camphre artificiel.

A 35° les mêmes phénomènes furent observés, mais le rendement en camphre artificiel atteignit 67 %.

Le liquide obtenu à $+67^{\circ}$ n'abandonna pas de cristaux et l'acide nitrique fumant n'y révéla que des traces de camphre artificiel.

A $+100^{\circ}$ tout resta liquide et n'accusa plus trace de camphre artificiel. Le camphre artificiel obtenu à 0° et celui obtenu à 35° montrèrent le même pouvoir rotatoire.

Pour éviter d'employer une essence déjà altérée dans les expériences qu'il se proposait d'effectuer, Berthelot se rendit en Sologne, recueillit lui-même la résine des pins maritimes, satura tous les acides naturels qu'elle contenait par un mélange de carbonate de potassium et de carbonate de calcium, avant de soumettre la masse à la chaleur pour recueillir par distillation l'essence de térébenthine. Avec cette essence, Berthelot prépara du monochlorhydrate solide. Le pouvoir rotatoire spécifique de l'essence était de $-32^{\circ}3$ à $-32^{\circ}4$ pour les fractions extrêmes, celui du monochlorhydrate $-23^{\circ}9$ pour un rayon rouge. Même avec cette essence pure il se forma du chlorhydrate liquide doué d'un pouvoir rotatoire qui lui est propre. L'essence du commerce étant complexe, le chlorhydrate qui en dérive ne peut avoir d'unité physique. Berthelot montra que l'essence cède à l'alcool des parties moins actives sur la lumière polarisée (*). Le camphre artificiel fut dissous dans un mélange d'alcool et d'éther et abandonné à une évaporation très lente; le produit solide se déposa en une série de couches horizontales qui furent isolées autant que possible; leur pouvoir rotatoire variait de $-20^{\circ}5$ à $-24^{\circ}8$. Le camphre artificiel formé à partir de l'essence préparée par Berthelot lui parut homogène: un carbure unique donnant un camphre artificiel unique; en vérité Berthelot n'avait pas de moyens de fractionnement assez puissants pour obtenir des substances absolument homogènes.

L'essence de térébenthine anglaise (originale des Etats-

(*) On a récemment appliqué cette observation à la séparation des deux carbures qui constituent l'essence de térébenthine de Bordeaux.

Unis du Sud du *Pinus australis*) dextrogyre lui donna un chlorhydrate cristallisé dextrogyre. En 1858, Berthelot décomposa le chlorhydrate solide dans des conditions propres à prévenir toute modification moléculaire, par le stéarate de potassium ou le savon sec entre 200° et 220°. Il obtint un carbure $C^{10}H^{16}$, doué du pouvoir rotatoire, volatil vers 160°, cristallisé et fusible à 46°, semblable aux camphres proprement dits; il le considéra comme le camphène véritable. Sa transformation en chlorhydrate solide fut intégrale.

BUTLEROW (1856). — (31) Il prépara avec le gaz chlorhydrique sec et une essence française refroidie à 0° un chlorhydrate qu'il purifia par expression, lavage et recristallisation dans l'alcool. Il constata la grande stabilité de ce composé. Le chauffage en tubes scellés avec de l'alcool absolu ne l'altéra pas; avec de l'eau à 170° il se sépara un peu d'acide chlorhydrique; avec de l'alcool aqueux la décomposition commença à 135°; à 150°-160° elle fournit du chlorure d'éthyle et une huile. Il fit aussi agir le sulfocyanure de potassium qui décompose le chlorhydrate à 150°.

BERTHELOT (1859). — En 1859, étudiant divers alcools, Berthelot examina l'alcool correspondant au camphre (32), le camphol, qui existe à l'état naturel comme camphre de Bornéo et qu'il obtint en appliquant au camphre la réaction de Cannizarro : action de la potasse alcoolique. Son camphol artificiel avait $[\alpha]_D^{20} = +44.9$ (*) et le camphre de Bornéo d'après Biot $+33.4$. Il en prépara l'éther chlorhydrique en le chauffant 8 à 10 heures à 100° avec 8 à 10 fois son poids d'acide chlorhydrique en solution aqueuse saturée à froid. Il reconnut que le nouveau composé avait l'aspect, la cristallisation, l'odeur, la plupart des propriétés physiques et la composition du monochlorhydrate cristallisé, désigné sous le nom impropre de camphre artificiel. Ce composé était dextrogyre, mais beaucoup moins que le camphol primitif.

Berthelot tenta alors de passer du monochlorhydrate solide d'essence de térébenthine au camphol en le chauffant à 180° avec une solution alcoolique de soude. Dans les conditions où

(*) Les pouvoirs rotatoires de Berthelot sont rapportés au rayon jaune moyen $\lambda = 0.550$ environ.

le camphre se transforme en camphol, il n'observa aucune décomposition sensible.

En 1862 Berthelot poursuivit l'étude de la décomposition du chlorhydrate solide par divers composés alcalins ou alcalino-terreux (33). Lorsqu'on opère la décomposition dans des conditions ménagées en évitant de faire intervenir l'action modificatrice de la chaleur qui s'exerce à partir de 250° et celle des acides tant soit peu énergiques, ou des chlorures métalliques ou alcalino-terreux, on obtient le térécamphène (ou l'austracamphène si on part de l'australène). Les conditions dans lesquelles on peut l'obtenir sont limitées; dès qu'on s'en éloigne, on obtient du camphène inactif et des liquides térébène et polytérébènes, tous corps qui résultent de l'altération progressive du térécamphène. Il suffit de substituer le stéarate de baryum au stéarate de sodium pour obtenir une quantité considérable de camphène inactif, parce que le chlorure de baryum est plus actif que le chlorure de potassium. L'emploi du benzoate de sodium conduit surtout au camphène inactif. La chaux, l'acétate de sodium engendrent surtout du térébène et des polytérébènes, parce que le chlorure de calcium et l'acide acétique sont des modificateurs plus puissants que les précédents.

Tandis que le térébène et l'australène donnent facilement un dichlorhydrate aucun des camphènes n'en forme.

Berthelot attira l'attention sur le fait que le chlorhydrate de térécamphène a un pouvoir rotatoire ($[\alpha]_D = +32^{\circ}$) de sens contraire à celui du carbure générateur ($[\alpha]_D = -53^{\circ}$). Le chlorhydrate de térécamphène traité avec ménagement par le stéarate de potassium, reproduit le carbure générateur avec le pouvoir rotatoire primitif: le chlorhydrate de térébène ne conserve pas la même relation avec le carbure originel.

L'état moléculaire du carbure $C^{10}H^{16}$ dépend donc des combinaisons qu'il a traversées et des actions qu'il a subies, mais il existe certains états fixes qui correspondent à la combinaison monochlorhydratée.

RIBAN (1873 à 1875). — En 1875, Riban publia dans les *Annales* (34) une série de mémoires sur les carbures térébéniques et leurs isomères qui complétèrent les observations pré-

cédentes de Berthelot. En cherchant à préciser par des mesures les caractéristiques de chaque substance, il apporta une contribution essentielle à la question. Il se servit d'une essence de térébenthine des Landes fractionnée avec une colonne Lebel; les constantes physiques furent soigneusement déterminées: point d'ébullition $155^{\circ}9-156^{\circ}3$ (corr.) $[\alpha]_D = -40^{\circ}3$ $D_{10} = 0,8685$. Il prépara le monochlorhydrate solide en faisant passer un courant lent de gaz chlorhydrique dans ce térébenthène refroidi par un courant d'eau; il obtint un chlorhydrate cristallisé et un chlorhydrate liquide et déclara, en opposition avec Berthelot, que c'est à basse température qu'on obtient le plus de produit solide. Le chlorhydrate solide fut purifié par cristallisation dans l'alcool ou mieux l'éther: il faut éviter toute précipitation ou sublimation. Le point de fusion 118° donné par les auteurs peut s'élever à $123^{\circ}-125^{\circ}$ quand on débarrasse par des cristallisations convenables le solide des dernières traces de chlorhydrate liquide qui l'imprègne; mais ce point de fusion est incorrect parce qu'une légère dissociation intervient à la température de fusion. Si on opère la fusion du corps parfaitement sec au sein du gaz chlorhydrique et sous légère pression, on constate que le corps pur fond à $131^{\circ}-132^{\circ}$. Riban constata que l'eau n'agit pas sur ce chlorhydrate à la température ordinaire, qu'elle agit lentement à 100° et proportionnellement au temps de chauffage; à 200° l'eau lui enlève en 120 heures, tout l'acide chlorhydrique en donnant surtout un carbure $C^{10}H^{16}$ inactif sur la lumière polarisée, bouillant à 156° , liquide à -29° , qui est le térébène (au sens de Deville, qui le préparait en traitant l'essence par 1/20^e de son poids d'acide sulfurique, et distillant). Le chlorhydrate solide est attaqué à la longue par la potasse alcoolique; en 75 heures à $175^{\circ}-180^{\circ}$ il perd tout son acide chlorhydrique en se transformant en camphène.

Riban étudia entre autres isomères de l'essence de térébenthine, le térébène préparé avec le procédé de Deville; un fractionnement soigné permet de le séparer du cymène qui l'accompagne; il donne alors par un courant lent et prolongé d'acide chlorhydrique sec un monochlorhydrate solide et non pas un sous-chlorhydrate comme on l'avait cru; le térébène pur s'est transformé intégralement en chlorhydrate solide sans formation de liquide; si ce chlorhydrate ne contient que 17 à 19 %

de chlore sur les 20,57 exigés par la théorie, c'est qu'il se dissocie dès la température ordinaire en camphène et acide chlorhydrique; le seul fait de sortir le corps des vases pleins de gaz chlorhydrique où il s'est formé, l'afflux de l'humidité le décomposent partiellement. Son point de fusion en atmosphère chlorhydrique est 125° ; il est inactif sur la lumière polarisée comme le carbure générateur.

Ce nouveau chlorhydrate est attaqué par l'eau dès la température ordinaire. A 100° l'eau le décompose d'abord très rapidement, puis plus lentement; en 12 heures 50 il perd la presque totalité de son hydracide. L'action de l'eau très froide le transforme en camphène solide, souillé de traces de térébène; la proportion du térébène croît avec la température de l'eau; à 100° on ne régénère plus que le carbure liquide, le térébène primitif; le camphène, s'il s'en forme, n'est pas décelable par congélation. La potasse alcoolique à 100° conduit au térébène, le stéarate de sodium à 180° au camphène solide, inactif. Ainsi apparaît la versatilité de la molécule $C^{10}H^{16}$.

Riban étudia enfin les camphènes préparés par enlèvement de l'acide chlorhydrique au camphre artificiel par les sels alcalins ou la potasse alcoolique (1 partie de chlorhydrate, 1 partie de potasse caustique, 3 ou 4 parties alcool à 94° , chauffage 75 heures à 180°).

Le stéarate de sodium (Berthelot), la potasse alcoolique (Riban) donnèrent un camphène actif (P.Eb. = 156° - 157° , P.F. = 45° - 48° , $[\alpha]_D = -51^{\circ}5$ et dans une préparation avec le savon sec $[\alpha]_D = -57^{\circ}$, rendement 45 à 50 pour cent du chlorhydrate). Le rendement théorique 79 % du chlorhydrate est abaissé par la formation de produits liquides qui entraînent beaucoup de produit solide. Les acétates de sodium ou mieux de potassium, donnèrent un camphène tout à fait inactif (P. Eb. = 157° corr.; P.F. = 47°). Le rendement fut de 20 % de chlorhydrate; le reste était formé par un carbure liquide, sans doute du térébène, en quantité d'autant plus grande que la température de décomposition avait été plus élevée.

Comme Berthelot, Riban prépara les chlorhydrates des camphènes : 100 parties de carbure dissous dans 140 parties environ d'alcool absolu ont été saturés par un courant lent d'acide

chlorhydrique sec dans un vase refroidi par un courant d'eau; la transformation en chlorhydrate est intégrale. On peut aussi opérer en solution étherée, on n'obtient jamais de dichlorhydrate. Le chlorhydrate du camphène actif ($[\alpha]_D = +30^{\circ}25$ pour un camphène ayant $[\alpha]_D = 51^{\circ}04$) et celui du camphène inactif ont des points de fusion très voisins $+ 147^{\circ}$, $+ 145^{\circ}$; tous deux présentent un léger déficit en chlore; ils sont un peu moins instables que le chlorhydrate de térébène. La vitesse de décomposition par l'eau à la température ordinaire et à 100° est intermédiaire entre celles du chlorhydrate de térébène et celle du camphre artificiel; l'eau à 100° régénère le camphène primitif, mais fortement racémisé ($[\alpha]_D = -8^{\circ}5$). Le chlorhydrate de camphène actif chauffé avec l'alcool perd de l'acide chlorhydrique; on ne peut donc pas, comme le camphre artificiel, le faire recristalliser dans l'alcool. La potasse alcoolique régénère ainsi le camphène.

L'éther chlorhydrique du bornéol, signalé par Berthelot, ressemble beaucoup à ces chlorhydrates auxquels Riban l'a comparé (P.F. = 145° en atmosphère chlorhydrique, 132° dans l'air, pouvoir rotatoire nul, le bornéol un peu actif ayant été racémisé par l'acide chlorhydrique fumant). L'action de l'eau à 0° et à 100° place cet éther entre le chlorhydrate de térébenthène et les chlorhydrates de camphène.

De ce vaste travail dont nous n'avons retenu que ce qui concerne notre exposé, il faut retenir les points suivants :

L'essence de térébenthine ou térébenthène et les carbures qui en dérivent par isomérisation (térébène et camphènes) forment par action de l'acide chlorhydrique des monochlorhydrates cristallisés qui présentent des analogies avec l'éther chlorhydrique du bornéol. Ces chlorhydrates se classent par leur vitesse de réaction vis-à-vis de l'eau en deux groupes : le chlorhydrate de térébenthène qui cède difficilement son acide chlorhydrique, les chlorhydrates de térébène, de camphène actif et inactif, et l'éther chlorhydrique du bornéol qui le cèdent plus facilement. Le tableau suivant donne la quantité d'acide chlorhydrique cédée par 1 g. de chaque chlorhydrate renfermant 0 g. 2115 de ClH quand on le chauffe à 100° avec 25 fois son poids d'eau :

CHLORHYDRATES DE

Temps en heures	Térébène	Camphène inactif	Camphène actif	Ether chlorh. du bornéol	Chlorhydrate de Térébenthène
1h50	0,140	0,145	0,134	0,105	0,0012
7h50	0,195	0,196	0,189	0,161	0,0061

Les chlorhydrates des camphènes actif et inactif et l'éther chlorhydrique du bornéol se rapprochent encore par leur point de fusion 145°-147°, mais le chlorhydrate de térébène semble s'écarter avec un point de fusion de 125°. Le chlorhydrate de térébenthène se différencie nettement aussi par son point de fusion : 132°

ATTERBERG (1887). — Atterberg (d'Upsal), étudia (35) les terpènes des goudrons de bois de Suède retirés du *Pinus sylvestris*. Il isola le sylvestrène et un australène ayant les propriétés suivantes :

Comp. $C^{11}H^{16}$ $D_{16} = 0,863$: P. Eb. 156°5-157°5 $[\alpha]_D = +36^{\circ}3$

Dans cet australène ainsi défini, l'auteur fit passer à reflux un courant d'acide chlorhydrique sec. Il obtint un solide ayant les caractéristiques suivantes : P.F. = 131°, $[\alpha]_D = +29^{\circ}8$ dans l'alcool absolu, chlore = 20,11 %. Il recueillit en même temps un chlorhydrate liquide qui, refroidi à -10° à plusieurs reprises, abandonna du chlorhydrate solide. Ce chlorhydrate liquide, fut traité pendant quatre heures par de la potasse alcoolique; la solution précipitée par l'eau donna une huile qu'il soumit à la distillation fractionnée : un tiers était formé d'un liquide bouillant de 175° à 180°, les deux tiers d'un solide distillant à 205°, qui fut reconnu pour être du monochlorhydrate solide d'australène ayant ainsi résisté à la décomposition. La chlorhydratation de l'australène en solution étherée fournit une huile de laquelle se séparait, au bout d'un temps assez long un petite quantité de dichlorhydrate solide.

J. DE MONTGOLFIER (1879). — Dans ce mémoire (36), l'auteur étudie l'action du sodium sur les chlorhydrates de térébenthène, solide et liquide.

Le chlorhydrate solide donne un mélange de deux carbures : le plus abondant est le camphène inactif; le second est un

hydrure de camphène. Divers oxydes métalliques et notamment l'oxyde de mercure libèrent aussi du camphène.

TILDEN (1879). — En faisant passer l'acide chlorhydrique sec dans des essences de térébenthine française et américaine refroidies dans de la glace, l'auteur obtint le monochlorhydrate solide fondant à 125° et donna son point d'ébullition 210° (37).

Dans une seconde série d'expériences, il satura par l'acide chlorhydrique l'essence dissoute dans la benzine ou le sulfure de carbone; il obtint toujours le chlorhydrate solide avec plus ou moins de liquide huileux.

Les résultats sont différents quand l'essence de térébenthine est saturée par l'acide chlorhydrique en présence d'un liquide renfermant de l'eau ou susceptible d'en fournir les éléments; en particulier quand on dilue l'essence avec de l'alcool, de l'éther ou de l'acide acétique. Il se forme un liquide violet qui, abandonné à l'air un certain temps, laisse déposer des cristaux de dichlorhydrate $C^{10}H^{16}$, $2 ClH$. Pourtant, lorsque le terpène a fixé une molécule d'acide chlorhydrique, que l'action de cet acide s'exerce en milieu sec, ou que la térébenthine soit dissoute dans un des solvants énumérés ci-dessus, on ne fixe pas une deuxième molécule d'acide pour former le dichlorhydrate. D'après l'auteur ces deux chlorhydrates seraient de constitution très différente. Le dichlorhydrate possède les mêmes propriétés, qu'il provienne d'essences de térébenthine levogyres ou dextrogyres. La solution dans l'alcool est inactive, il fond à 48° et se décompose à une douce chaleur par élimination de $2 ClH$, en donnant un carbure inactif, le « terpinylène », de formule $C^{10}H^{16}$ bouillant à 176° (le dipentène actuel)

KACHLER (1879) (38). — Kachler en traitant le bornéol naturel par une quantité équimoléculaire de pentachlorure de phosphore obtint avec un très bon rendement (40 g. de produit pur pour 50 g. de bornéol) chlorure $C^{10}H^{17} Cl$ qu'il considéra comme le chlorure de bornyle, le chlore ayant remplacé l'oxhydrile du bornéol. Le produit était lévogyre et fondait à 157° (159° corr.), mais Kachler nota que la masse fondue perdit rapidement de l'acide chlorhydrique et qu'alors le point de fusion s'abaissait très vite. Traité par 40 fois son poids d'eau à 90° - 95° il fournit un carbure solide, le bornéocamphène (P.F. 51° ; $[\alpha] = +20$) :

En solution étherée ce camphène fixe l'acide chlorhydrique sec et paraît reproduire le chlorure de bornyle. Le chlorure de bornyle traité par la chaux vive donne peu de camphène solide, mais beaucoup de produits liquides.

L'action de l'acide chlorhydrique fumant sur le bornéol à 100°, déjà réalisée par Berthelot, fournit à Kachler beaucoup de produits huileux et un peu de chlorure de bornyle qui, recristallisé dans l'alcool-éther se montra identique au précédent. Le bornéol artificiel dextrogyre se comporta de la même façon et donna par le pentachlorure de phosphore un produit lévogyre fusible à 157° et non à 132° comme Kachler l'avait indiqué dans des mémoires précédents (39) (40).

KACHLER et SPITZER (1879) (41). — Kachler reprit avec Spitzer l'étude du camphène provenant du chlorure de bornyle précédent et du dichlorocamphène. Le premier camphène, saturé de gaz chlorhydrique sec en solution étherée, donna un chlorhydrate fusible à 157°, lévogyre qui, traité par un excès d'eau, régénéra le camphène primitif avec un peu de bornéol. Le camphène provenant du dichlorocamphène fondait à 57°-58° et saturé d'acide chlorhydrique donna un chlorhydrate fusible à 150°, reformant le camphène sous l'action de l'eau. Kachler et Spitzer préparèrent ce chlorhydrate en saturant de gaz chlorhydrique sec la solution de camphène dans l'éther, refroidie au moyen de glace. Après 48 h. le liquide était devenu brun; l'éther fut évaporé à la température ordinaire et le résidu cristallin exprimé entre toile et papier. Les auteurs notèrent que le chlorhydrate obtenu avait un important déficit en chlore : trouvé 17 à 19,5 % au lieu de 20,58 calculé. Supposant que le camphène n'avait pas fixé tout l'hydracide qu'il peut fixer ou que le produit formé avait subi l'action de l'humidité pendant l'évaporation de l'éther, ils répétèrent la chlorhydratation du camphène, la prolongèrent huit jours, évaporèrent l'éther dans un courant d'acide chlorhydrique sec et traitèrent finalement par un courant d'air sec; ces précautions n'empêchèrent pas le déficit en chlore. Ils vérifièrent que le dichlorocamphène et le camphène ne renfermaient pas d'oxygène; ils supposèrent que leur camphène (préparé avec le sodium et le dichlorocamphène) renfermait un carbure $C^{10}H^{18}$ ne fixant pas d'acide chlorhydri-

que; le chlorhydrate fut soumis à la cristallisation fractionnée dans l'alcool-éther et chaque fraction, un peu décomposée par l'alcool, fut saturée de nouveau d'acide chlorhydrique; ils arrivèrent ainsi à un chlorhydrate contenant presque la quantité théorique de chlore (20,14—20,24 au lieu de 20,58 %).

Ce que nous savons aujourd'hui sur la chlorhydratation du camphène nous permet de penser que Kachler et Spitzer ont eu, dès 1879, entre les mains, le chlorhydrate vrai de camphène qui n'a été caractérisé qu'en 1920.

FLAWITZKY (1882) (42). — Comparant les pouvoirs rotatoires moléculaires des carbures térébéniques à divers degrés de l'homogénéité optique et de leurs monochlorhydrates, Flatwitzky constate que leur rapport est très voisin de l'unité. Ainsi pour le térébenthène et son monochlorhydrate :

$$\frac{[\text{C}^{10}\text{H}^{16}]_D}{[\text{C}^{10}\text{H}^{16}, \text{ClH}]_D} = 0,99; 1,00; 1,14; 1,15; 1,04; 0,96.$$

WALLACH (1885) (43). — Wallach, améliorant le procédé de Kachler, prépara le chlorure de bornyle par action du pentachlorure de phosphore en solution dans l'éther de pétrole, sur le bornéol (P. F. 206°-207°), provenant de l'action de l'alcool et du sodium sur le camphre. Le chlorure obtenu, en dépit d'une grande ressemblance avec le chlorhydrate de pinène, s'en distinguait par sa décomposition beaucoup plus facile : l'aniline, par exemple, le transformait en quelques minutes en camphène (P.F. 48°-49°, Eb. 160°-161°). Wallach nota que le camphène chauffé à 250°-270° s'altère et donne un produit liquide; c'est pourquoi Kachler, en chauffant le chlorhydrate de camphène avec la chaux avait obtenu peu de produit solide.

WALLACH (1887). — En 1887, Wallach examina (44), les relations des différents terpènes connus en cherchant à s'appuyer sur des formules de structure. A cette époque, les seules combinaisons bien cristallisées du pinène étaient le chlorhydrate solide et le nitrosochlorure de pinène (*).

(*) C'est Wallach qui a donné au constituant principal de l'essence de térébenthine et aux principaux carbures leur nom actuel (45).

Pour Wallach toutes les combinaisons que l'on considérait jusqu'alors comme des dérivés du pinène se forment seulement après transformation de ce dernier carbure en un ou plusieurs isomères.

Si l'on fait passer l'acide chlorhydrique sec dans du pinène bien refroidi et sec, on a surtout du chlorhydrate solide; si l'on ne refroidit pas bien ou si l'on opère en présence d'eau, le produit se solidifie difficilement parce qu'une partie du pinène est "invertie"; en même temps que le chlorhydrate solide de pinène fusible au-dessus de 120° il se forme du dichlorhydrate de dipentène fusible à 50° , et leur mélange fond très bas.

Wallach donna comme caractéristiques du chlorhydrate solide P.F. = 125° , P.Eb. = 207° - 208° . Le produit est une combinaison saturée et le chlore y est solidement lié, car il n'est pas enlevé par le nitrate d'argent à la température ordinaire.

Armstrong et Tilden avaient montré (46) que le traitement de l'essence de térébenthine par l'acide sulfurique concentré forme du camphène; Wallach caractérisa aussi dans le produit de cette réaction, qui est le térébène de Deville et de Riban, du dipentène, du terpinène et du terpinolène. (Aucun de ces trois derniers carbures ne donne de monochlorhydrate cristallisé à la température ordinaire; le monochlorhydrate de térébène de Riban doit donc correspondre au camphène chlorhydraté et il apparaît déjà que les monochlorhydrates solides se réduisent à deux types: l'un est obtenu par la fixation de l'acide chlorhydrique sur le pinène; il fond à l'air vers 132° , il a un pouvoir rotatoire de même sens que le pinène primitif et cède difficilement son acide chlorhydrique; l'autre est obtenu par fixation de l'acide chlorhydrique sur le camphène, il fond à l'air vers 147° , il a un pouvoir rotatoire de sens opposé à celui du camphène primitif et perd facilement son acide chlorhydrique: au pouvoir rotatoire près, la forme provenant du camphène inactif a les propriétés de celle qui provient du camphène actif.

PESCI (1888). —Cet auteur obtint (47), avec une essence de térébenthine lévogyre, un chlorhydrate-lévogyre

$$([\alpha]_D = -30^{\circ}687 \quad (\text{ligroïne}) \text{ P. F.} = 125^{\circ});$$

mais avec un térébenthène dextrogyre

$$(\text{P.Eb.} = 156^{\circ}\text{-}157^{\circ}, [\alpha]_D = +13^{\circ}945)$$

il obtint un chlorhydrate fusible à 125° et inactif, dont il n'indiqua pas le mode de préparation. Il en conclut que les deux espèces de térébenthène sont distinctes et qu'une transposition moléculaire intervient sous l'influence de l'acide chlorhydrique comme celle qui se fait dans la fixation de deux molécules d'acide chlorhydrique sur le térébenthène.

WALLACH et CONRADY 1889 (7). — Ils obtinrent comme Pesci un chlorhydrate lévogyre ($[\alpha]_D = -26^{\circ}3$) avec un pinène lévogyre, et un chlorhydrate inactif avec un pinène dextrogyre. Ils en conclurent que l'acide chlorhydrique rend inactif le d-pinène beaucoup plus vite que le l-pinène; par conséquent, un mélange des deux carbures, inactif par compensation, doit devenir lévogyre sous l'influence du gaz chlorhydrique sec. Cette conclusion nous paraît aujourd'hui bien invraisemblable et la formation d'un chlorhydrate inactif aux dépens d'un pinène actif n'a pas été observée par d'autres auteurs que Pesci, Wallach et Conrady.

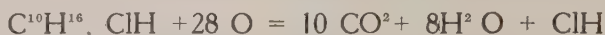
MARSH et GARDNER 1891 (48). — Pour ces auteurs l'acide chlorhydrique a en apparence exactement la même action sur l'australène et sur l'essence de térébenthine de Bordeaux. Cependant la fixation de l'acide ferait diminuer la dextrorotation de l'australène et augmenterait la lévoration du térébenthène. Les chlorhydrates solides, provenant de ces diverses essences diffèrent entre eux par la valeur numérique et le signe de leur pouvoir rotatoire. Marsh et Gardner indiquèrent que le chlorhydrate de pinène chauffé à 250° en tube scellé se transforme en chlorhydrate de camphène; ils isolèrent le camphène (P. F. = 50°) par chauffage avec l'aniline, entraînement et rectification (cette démonstration ne paraît pas aujourd'hui très sûre).

F. FLAWITZKY (1892) (49). — L'auteur étudia le pinène dextrogyre extrait des aiguilles du cèdre de Sibérie (*Pinus Cembra*). Ce pinène avait une très forte rotation $[\alpha]_D = +45^{\circ}04$. Il donna par traitement avec le gaz chlorhydrique sec un chlorhydrate qui, exprimé et recristallisé dans l'alcool, fondait à 125° ; le pouvoir rotatoire de ce dernier, en solution dans l'alcool absolu était $[\alpha]_D = +30^{\circ}96$ à $+31^{\circ}23$, suivant la concentra-

tion. Ici le rapport entre le pouvoir rotatoire du terpène et celui de son monochlorhydrate s'élève à 1,2.

BERTHELOT (1891 et 1894) (50). — Berthelot a déterminé la chaleur de formation du chlorhydrate de camphène et du chlorhydrate de pinène.

La chaleur de combustion correspondant à la réaction

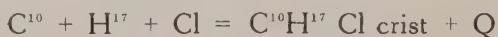


est pour le chlorhydrate de camphène

+ 1467, 6 calories à v. c. et + 1469, 8 cal. à p. c.

La chaleur de formation a pour valeur:

1° A partir des éléments :



64 cal. 5 pour le chlorhydrate de camphène

65 cal. 1 pour le chlorhydrate de pinène

2° A partir des carbures

Camphène crist. + ClH gaz = Chlorhydrate de camphène
crist. + 21 cal 7.

Térébenthène liquide + ClH gaz = Chlorhydrate de térébenthène
crist. + 38 cal 9.

La chaleur de formation à partir du carbure est donc pour le chlorhydrate de térébenthène presque 2 fois plus forte que celle du chlorhydrate de camphène; pour Berthelot, dans le cas du térébenthène, elle se compose de 2 parties; l'une répond au changement de type qui amène le térébenthène à la constitution du camphène, soit 18 cal. 6 d'après la chaleur de combustion, l'autre à la formation même de ce chlorhydrate, soit 38,9 — 18,6 = 20,3 calories de l'ordre de la chaleur de formation du chlorhydrate de camphène. Berthelot a aussi mesuré les dégagements thermiques lors de la saturation progressive ou rapide du térébenthène par l'acide chlorhydrique : 24,3 à 28,3 cal. Il constata que le dégagement de chaleur a lieu surtout au moment de la prise en masse et ce dégagement, d'après les déterminations de Berthelot, ne résulte que dans une faible mesure de la cristallisation. On est obligé de faire intervenir un changement d'état moléculaire particulier pour expliquer

l'excès de $28,3-21,7 = 6,3$ cal. sur la formation du chlorhydrate de camphène, mesurée d'autre part au moyen du camphène préexistant. Cet excès résulte précisément de la transformation du térébenthène en camphène. Si elle était totale, l'excès pourrait monter jusqu'à 18 cal., mais une partie seulement du térébenthène se change en chlorhydrate de camphène, le surplus formant des chlorhydrates isomériques d'un type différent.

Remarquons avec quel soin Berthelot menait l'analyse des phénomènes. Nous verrons que le dégagement de chaleur final résulte de la transformation d'un premier chlorhydrate instable.

REYCHLER (1896). — Reychler prépara et compara le chlorhydrate de camphène, le chlorure d'isobornyle et le chlorure de bornyle (51). Le chlorhydrate de camphène fut obtenu par un courant de gaz chlorhydrique sec dans une solution alcoolique pas trop étendue de camphène : la formation de cristaux commença immédiatement et le rendement finit par être quantitatif. Le chlorhydrate fut recristallisé dans l'alcool chlorhydrique, lavé avec un peu d'alcool froid et séché sur une assiette poreuse (P.F. 147° - 150°) ; une nouvelle recristallisation avec expression des cristaux éleva le point de fusion à 149° - 151° . La solution alcoolique de ce composé fut nettement précipitée par le nitrate d'argent.

Le chlorure d'isobornyle fut préparé à partir de l'isobornéol (obtenu par la méthode de Bertram et Walbaum). 10 g. d'isobornéol en solution dans 15 g. d'alcool absolu ont été traités par 12 g. d'acide chlorhydrique sec. Le produit, d'abord limpide, s'est pris en masse et les cristaux ont été purifiés comme ci-dessus (P.F. 148° - 149° après une recristallisation, 151° - 152° après une 2^e recristallisation). Une solution acétique d'isobornéol avec une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique portée à 70° a fourni également le chlorure d'isobornyle.

Le bornéol, traité dans les mêmes conditions que l'isobornéol, ne s'est point combiné à l'acide chlorhydrique. Pour le transformer en éther chlorhydrique, que Reychler nomma chlorure de bornyle, il fallut recourir au procédé de Wallach. Le bornéol dissous dans l'éther de pétrole fut traité par un léger excès de pentachlorure de phosphore ; lavage, dessiccation et évaporation spontanée donnèrent une masse camphrée ; après

une recristallisation dans l'alcool chlorhydrique le produit fondait à 157°-159°. Reyckler constata que l'évaporation spontanée d'une solution alcoolique de ce chlorure laissait des cristaux très semblables sinon identiques à ceux de deux précédents chlorures. La solution alcoolique précipitait directement par le nitrate d'argent.

Reyckler en déduisit que le chlorhydrate de camphène et le chlorure d'isobornyle sont identiques, et que le chlorure de bornyle est leur stéréoisomère.

JUNGER et KLAGES (1896) (52). — Ces auteurs se sont efforcés de démontrer que les chlorures de bornyle et d'isobornyle n'étaient point, comme on l'avait cru jusqu'alors des isomères de position (où l'atome de chlore n'est pas fixé sur le même carbone) mais des stéréoisomères (où l'atome de chlore est fixé sur le même carbone, l'isomérisie tenant à la position de cet atome par rapport au reste de la molécule).

Le chlorhydrate de camphène, traité par l'acide acétique, conduit à un acétate d'isobornyle d'où la saponification permet de retirer un isobornéol fondant à 216°. Le chlorure de bornyle ne donne pas un acétate de bornyle, mais le même acétate d'isobornyle. Il semble que les deux chlorures donnent d'abord de l'acide chlorhydrique et du camphène, lequel fixerait de l'acide acétique pour former l'acétate d'isobornyle comme dans la réaction de Bertram et Walbaum.

La formation de ce dérivé commun ne permet pas alors de conclure sur leur stéréoisomérisie.

Le point de fusion du chlorhydrate de camphène varie notablement avec le mode de préparation et avec le traitement : point de fusion maximum observé 165° ; après 4 jours à l'air 158° ; après recristallisation dans l'alcool chlorhydrique 152°. Les points de fusion indiqués dans les mémoires antérieurs étaient de 145°-147°.

L'action du brome sur le chlorhydrate de camphène donne, par un vive substitution un dérivé chlorobromé (*) qui, traité par l'aniline, perd une molécule d'acide chlorhydrique et forme

(*) Godlewski, cité par Wagner et Brikner, a contesté la formation d'un chlorccamphène dans ces conditions ; il se forme un dibromocamphène aux dépens du camphène libéré.

un bromocamphène (P.F. 226°-227°). Les auteurs préparèrent alors le chlorure issu de l'isobornéol sous l'action du pentachlorure de phosphore; il avait le même point de fusion 157° que celui attribué au chlorure de bornyle; comme le chlorure de bornyle et le chlorhydrate de camphène il se décomposait en camphène et hydracide, partiellement par chauffage et complètement, sous l'influence de la quinquoline. Avec l'acide acétique il donne aussi un acétate d'isobornyle et avec le brome le même bromocamphène (P.F. 227°-228°) que ci-dessus. Les auteurs en conclurent que le chlorure de bornyle (chloruration du bornéol) et le chlorure d'isobornyle (chloruration de l'isobornéol) sont semblables. La formation de la même cétone (le camphre) par oxydation du bornéol et de l'isobornéol, la formation simultanée des deux alcools, par réduction du camphre est la meilleure preuve de leur stéréo-isoméris.

LONG (1899 (53)). — Long prépara le chlorhydrate de pinène par un courant de gaz chlorhydrique sec traversant pendant deux jours une essence placée dans un mélange réfrigérant ou une essence non refroidie (le maximum de rendement est atteint vers 30°, mais il faut refroidir l'essence pour maintenir cette température). D'une essence américaine

(P.Eb. 156°-158° $[\alpha] = +14.65$)

il obtint ainsi dans les deux cas un chlorhydrate qui, recristallisé dans l'alcool avait $[\alpha]_{D_{20}} = +7.17$ dans la benzine et comme point de fusion 131°.

WAGNER et BRICKNER (1899). — Wagner et Brickner (54), cherchèrent à contrôler les conclusions de Junger et Klages et de Reyckler. Ils s'appuyèrent sur les observations relatives aux alcools eux-mêmes. Haller avait reconnu dès 1892 (55) que l'isobornéol (β camphol ou isocamphol) découvert par de Montgolfier (56) était stéréoisomère du bornéol. L'isobornéol a une forte tendance à perdre de l'eau pour donner du camphène [action de l'acide acétique à 200° (Haller, *loc. cit.*), chauffage de 24 heures à 250° (Bouchardat et Lafont) (57)]; le bornéol n'a pas cette tendance: dans le premier cas il donne un éther acétique, il reste inchangé dans le second. Les mêmes relations de stabilité se retrouvent dans les dérivés chlorés; la stabilité exceptionnelle du chlorhydrate obtenu avec le pinène

(Butlerow, *loc. cit.*) s'oppose à la faible stabilité du chlorhydrate obtenu avec le camphène (Riban, *loc. cit.*) et ceci s'accorde avec les mesures thermochimiques de Berthelot (50). Ils préparèrent le prétendu chlorure de bornyle en traitant un bornéol (P.F. 204°-205°; $[\alpha]_D = 25^\circ 30'$) par le pentachlorure de phosphore; le produit recristallisé dans l'alcool chlorhydrique fondait à 158°; chauffé 12 heures au bain-marie avec de la potasse alcoolique il fournit un camphène

(P. Eb. = 158°-159°; P. F. = 50°-50°5, $[\alpha]_D = -87^\circ 40'$) à côté d'une petite quantité de chlorure résistant à l'attaque qui ne peut être que du chlorhydrate de pinène. Le corps dénommé chlorure de bornyle, préparé à partir du bornéol par action du perchlorure de phosphore (Wallach) ou de l'acide chlorhydrique fumant (Riban, Kachler) n'est qu'un mélange de chlorure d'isobornyle avec un peu de véritable chlorure de bornyle.

Ils essayèrent de transformer le chlorhydrate de pinène en un dérivé bornylique. L'action de l'acétate de potassium et de l'acide acétique pendant 3 ou 4 heures à 250° les conduisit, comme Marsh et Stockdale (58) à un éther isobornylique. Pour éviter toute transformation due à une température aussi élevée, ils opérèrent à la température du bain-marie en remplaçant l'acétate de potassium par de l'acétate d'argent (2 jours de chauffage); ils obtinrent du camphène et de l'acétate d'isobornyle, sans trace d'acétate de bornyle, car l'isobornéol obtenu se transformait presque quantitativement en camphre et eau; ils considérèrent que l'acétate de bornyle s'était formé par addition de l'acide acétique au camphène et non par une double décomposition.

SEMLER (1900) (59). — L'auteur traita le chlorhydrate de pinène par le sodium et l'alcool absolu plusieurs fois jusqu'à élimination complète du chlore; il obtint un dihydrocamphène $C^{10}H^{18}$ (p. éb. 160°-162°, P. F. 155°). D'après lui ce chlorhydrate est identique avec le chlorure de bornyle provenant du bornéol.

Il prépara également le chlorhydrate de camphène par action de l'acide chlorhydrique sur le camphène ou l'isobornéol en solution alcoolique. Le sodium et l'alcool absolu le transformèrent en un mélange de carbures fusible à 95°; le camphène

présent dans le mélange fut éliminé par oxydation et il resta un dihydrocamphène $C^{10}H^{18}$ fondant à 150° , qui était identique au précédent.

Le chlorhydrate de camphène et le chlorhydrate de pinène ont donc le même squelette carboné; mais Semmler considérait l'isobornéol comme un alcool tertiaire, le bornéol comme un alcool secondaire et leurs éthers chlorhydriques ne pouvaient être stéréoisomères.

W. H. PERRIN (1902 (60). — Ce chimiste a déterminé le pouvoir rotatoire magnétique du chlorhydrate de pinène provenant d'une essence américaine et mis en solution dans le tétrachlorure de carbone (le pouvoir rotatoire magnétique moléculaire était 11.058 tandis que les mesures donnent pour le pinène 10,294). Le pouvoir rotatoire optique de ce chlorhydrate était $[\alpha]_D = +6^{\circ}92$.

FRANKFORTER et FRARY (1906) (61). — Ces auteurs ont donné le mode opératoire suivant pour la préparation du chlorhydrate de pinène. Le pinène (p. éb. 156° - 157° $\alpha_D = +14^{\circ}34$) est additionné d'un égal volume de chloroforme sec et le mélange refroidi au-dessous de 0° est traité par un courant lent de gaz chlorhydrique jusqu'à saturation; on ajoute ensuite un égal volume d'eau et on neutralise l'excès d'acide par du bicarbonate de sodium. L'entraînement par la vapeur d'eau donne le chlorhydrate mêlé de chloroforme qu'on sépare par distillation; une petite quantité d'huile se forme en même temps que le chlorhydrate solide et distille après lui. Le chlorhydrate solide après 2 ou 3 recristallisations dans l'alcool fondait à 131° - 132° .

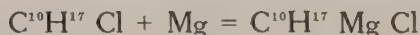
KONDAKOW et SCHINDELMEISER (1907) (62). — Ces deux chimistes reprirent les expériences de Wagner et Brickner et de Hesse à propos de l'action du pentachlorure de phosphore sur le bornéol, action qui conduit au chlorure d'isobornyle ou chlorhydrate de camphène instable et à un chlorure stable identique au camphre de Kind. Ils cherchèrent à préciser les rapports entre le bornéol et le chlorhydrate de pinène. Avec une essence de térébenthine sibérienne, ils préparèrent un acétate de bornéol d'où ils tirèrent un bornéol fondant à 203° - 204° et ayant $[\alpha]_D = -30^{\circ}16$. Ce bornéol fut chauffé pendant 3 heures avec de l'acide acétique et de l'acide chlorhydrique. Ils obtinrent

un chlorure qui après recristallisation dans l'alcool fondait à 124°; les auteurs le tinrent pour identique au chlorhydrate de pinène ou camphre de Kind parce qu'il ne précipitait pas avec le nitrate d'argent alcoolique et que, chauffé avec de l'eau à 125° il ne perdait que 25 % de son chlore. Ce chlorure était dénué de pouvoir rotatoire. Pour Kondakow et Schindelmeiser le chlorhydrate de pinène est identique au chlorure de bornyle. Le point de fusion bas, l'absence de pouvoir rotatoire nous font croire aujourd'hui que le chlorure de bornyle ainsi préparé était très impur.

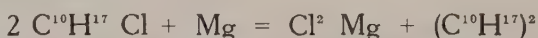
*Etude des chlorhydrates de pinène et de camphène à l'aide
des dérivés organo-magnésiens mixtes*

La merveilleuse méthode de synthèse par les organo-magnésiens mixtes qui date de 1901 fut appliquée sans retard à l'étude de la constitution des chlorhydrates de pinène et de camphène pour en préparer des dérivés avec l'espoir d'y trouver des relations nettes.

Cette méthode peut être appliquée de deux façons; le chlorhydrate donne principalement un dérivé organo-magnésien.

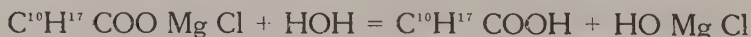
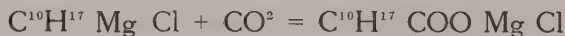


et secondairement un carbure

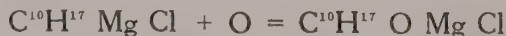


On peut fixer sur le dérivé organo-magnésien soit de l'anhydrique carbonique, soit de l'oxygène.

La fixation d'acide carbonique et la décomposition ultérieure par l'eau conduit à des acides (Houben 1902, 1905, 1910; Barbier et Grignard 1914)



L'addition d'oxygène et la décomposition ultérieure par l'eau conduit aux alcools (Barbier et Grignard 1904, Houben 1906, Hesse 1906, Barbier et Grignard 1914, Vavon et Berton 1923, Vavon et Peignier 1926).



1° Transformation du chlorhydrate de pinène en acides.

Dès 1902 Houben et Kesserkaul signalèrent (63) que la fixation de l'acide carbonique sur le magnésien du chlorhydrate de pinène conduit à un acide $C^{10}H^{17}COOH$. Houben obtint cet acide hydropinène-carbonique avec un rendement de 40 % (64) et lui assigna comme caractéristiques : P. F. = 72° - 74° , P. Eb. = 153° sous 13 mm. Il en prépara plus tard les principaux dérivés (65).

Barbier et Grignard, en 1914, s'attachèrent à caractériser les acides camphane-carboniques présentant la même stéréoisomérisation que le bornéol et l'isobornéol (66). En 1904 ils avaient déjà obtenu (3) en partant du chlorhydrate liquide, qui contient un peu de chlorhydrate solide une petite quantité de l'acide de Houben.

Ils traitèrent deux sortes de chlorhydrate solide de pinène : le chlorhydrate B extrait du chlorhydrate liquide dans la chlorhydratation en milieu alcoolique et le chlorhydrate A obtenu par le procédé habituel ; le premier est plus blanc, plus friable et se conserve mieux que le second, dont il ne diffère que par un pouvoir rotatoire un peu plus faible.

Un pinène français $\alpha_D = -35^{\circ}17$ donna un chlorhydrate A :

P.F = 127° (recristallisé dans l'éther) $[\alpha]_D = -25^{\circ}20$

et un chlorhydrate B :

P.F = 126° (recrist. éther) $[\alpha]_D = -21^{\circ}66$

Les magnésiens furent préparés avec un excès d'éther et à température aussi basse que possible pour éviter toute isomérisation ; en effet l'élévation de température et le sel haloïde de magnésium isomérisent nettement le dérivé magnésien.

Le chlorhydrate B a donné un acide en aiguilles fondant à 76° - 78° , dextrogyre ; cet acide sous des influences variées et notamment celle des bases, se transforme en un acide lévogyre fusible à 88° - 89° .

Le chlorhydrate A a donné un acide bien cristallisé en aiguilles fusibles à 73° - 74° , lévogyre, s'isomérisant également en un acide fusible à 86° - 87° ; ce dernier acide était lévogyre aussi

et son activité optique était voisine de celle de l'acide fusible à 88°-89°; l'identité de ces deux acides était confirmée par le point de fusion de leur mélange (85°-89°), l'identité de leurs anilides et p.toluides.

Le chlorhydrate B provenant d'un pinène racémique a donné un acide racémique P.F. = 78°-80°, s'isomérisant dans les mêmes conditions que les autres en petits prismes fusibles à 93°-94°. Ces deux acides racémiques ont fourni une seule anilide (l'aniline transformant celui qui n'est pas encore isomérisé) identique à celle de l'acide de Houben.

Barbier et Grignard ont ainsi obtenu dans chaque cas les 2 isomères baeyeriens prévus par la théorie: la forme stable est celle qui a le point de fusion le plus élevé.

L'acide actif F 88°-89° est l'acide stable: l-camphane-carbonique. L'acide racémique F 93°-94° est l'acide stable r. camphane-carbonique. Les deux autres acides sont les acides d-isocamphane-carbonique F. 73°-74° et r-isocamphane-carbonique F. 78°-80° plus ou moins purs.

Barbier et Grignard ont conclu que le chlorhydrate A n'est certainement pas du chlorure de bornyle seul puisque malgré l'isomérisation probable du magnésien vers la forme α il donne un acide fondant encore à 15° plus bas que l'acide camphane-carbonique; ce n'est pas davantage du chlorure d'isobornyle pur, puisque le chlorhydrate B est plus riche en chlorure d'isobornyle tout en n'étant lui-même peut-être qu'un mélange.

Ils ont attiré l'attention sur la stabilité remarquable de ces mélanges de chlorhydrates A et B: leur pouvoir rotatoire n'a pu être modifié ni par chauffage à sec en vase clos à 100° ou en solution alcoolique, ni en changeant les conditions de préparation.

2° Transformation du chlorhydrate de pinène et du chlorhydrate de camphène en alcools

BARBIER et GRIGNARD (1904). — Dans l'espoir de stabiliser l'enchaînement du pinène, supposé maintenu dans le chlorhydrate de pinène, les auteurs (67) ont essayé de passer à

l'alcool par l'intermédiaire du magnésien $C^{10}H^{17} Mg Cl$. L'alcool obtenu, qui ne pouvait être purifié par distillation fractionnée par suite de la présence d'une importante quantité de chlorhydrate non transformé, fut isolé à l'état d'éther succinique acide : il avait les propriétés d'un bornéol de très faible pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -1^{\circ}6$ dans le toluène. Pour les auteurs la transformation s'est faite comme dans les autres procédés d'hydratation du pinène. Nous verrons plus loin que le squelette du pinène n'existe déjà plus dans son chlorhydrate.

HOUBEN (1906). — L'auteur a obtenu dans la même réaction (68) du bornéol avec un meilleur rendement (72% de la théorie) avec un peu d'hydrodicamphène, de camphane et de chlorhydrate non transformé.

HESSE (1906). — Il décrit un procédé (69) qui donne avec un bon rendement les combinaisons magnésiennes du chlorhydrate de pinène et du chlorhydrate de camphène. Les essais avec les catalyseurs habituels, I , Cl^3Al , les alcoylhalogènes, furent infructueux. Il ajouta alors le chlorhydrate en solution dans de l'éther et du benzène au magnésium pendant que celui-ci réagit sur du bromure d'éthyle en solution étherée. Le chlorhydrate de pinène A donna 80-85 % de composé magnésien et 10-15 % de d. dihydrocamphène (P.F. 82° - 83°) avec un peu de camphane et de camphène. Le chlorhydrate de camphène fournit 60 % de composé magnésien, et 20 % d'un hydrodicamphène, peut-être identique au précédent, quoique fusible à 90° - 91° .

Hesse constata que l'action de l'eau sur ces combinaisons donne le même camphane, ce qui confirma la conclusion de Semmler.

Le magnésien du chlorhydrate de pinène ($[\alpha]_D = -26^{\circ}5$) oxydé par de l'oxygène sec puis décomposé par un acide dilué fournit 65-85 % de la théorie du bornéol $[\alpha]_D = -11^{\circ}10$; Eb. 208° - 209° et dans certains cas 5 à 8 % d'isobornéol. Le bornéol est resté souillé d'hydrodicamphène ($[\alpha]_D = +27^{\circ}22$).

Le magnésien du chlorhydrate de camphène (P.F. = 155° $[\alpha]_D = +10^{\circ}1$) traité de la même façon fournit 30 % de bornéol, 15 % d'isobornéol, 21 % d'hydrodicamphène et 34 % de

camphène et de camphane. La proportion respective des deux alcools a été déterminée en utilisant la propriété qu'a l'isobornéol de donner seul un éther méthylique et en dosant la quantité d'éther formée.

Hesse supposa que dans la préparation du dérivé magnésien du chlorhydrate de camphène il se produit une isomérisation importante en magnésien, du chlorhydrate de pinène ou que les réactions d'isomérisation interviennent pendant l'oxydation.

Il conclut en confirmant les résultats de Wagner et Bryckner: le chlorhydrate de pinène est le chlorure de bornyle, le chlorhydrate de camphène est le chlorure d'isobornyle. Les chlorhydrates sont stéréoisomères comme les alcools. Son mémoire mentionne aussi une technique dont nous verrons plus loin tout l'intérêt: c'est la différenciation des deux chlorhydrates à l'aide d'une lessive de potasse $N/2$; après une heure de chauffage au bain-marie, l'alcali libère 94,2 % de l'acide chlorhydrique du camphre et seulement 5 % de l'acide chlorhydrique du chlorhydrate de pinène.

BARBIER et GRIGNARD (1914). — Les auteurs obtinrent, avec le chlorhydrate de pinène B (voir plus haut) par oxydation du magnésien un mélange faiblement lévogyre de bornéol gauche et d'isobornéol droit (66). Avec un chlorhydrate A (plus lévogyre que le chlorhydrate B) ils obtinrent un mélange d'alcools plus lévogyres.

Ils critiquèrent la méthode suivie par Hesse qui, employant peu d'éther favorisait l'élévation de température et, par suite, l'isomérisation et la formation prédominante du bornéol.

VAVON et BERTON (1923). — En opposition avec Hesse, qui n'obtint, avec le chlorhydrate de pinène que du bornéol et peu ou point d'isobornéol, ces auteurs montrèrent (70) que le produit normal de l'oxydation du magnésien de ce chlorhydrate est un mélange de bornéol et d'isobornéol contenant ce dernier à dose massive.

Ils employèrent une essence française distillant entre 155° et 163° , ayant $\alpha_{578} = -39^{\circ}50$; un courant rapide de gaz chlorhydrique sec fut envoyé dans l'essence refroidie par de la

glace; le solide obtenu essoré, purifié par deux cristallisations dans l'alcool fondait à 126° - 128° et avait $[\alpha]_{578} = -32^{\circ}$ (éther).

Ils constatèrent que la proportion d'isobornéol diminue d'autant plus qu'on a chauffé plus haut et plus longtemps la préparation, et spécialement pendant ou après l'oxydation. Espérant profiter d'une différence dans les vitesses de réaction, ils employèrent une quantité de magnésium insuffisante pour réagir sur la totalité du chlorhydrate ou oxydèrent complètement le dérivé organo-magnésien; les proportions dans les deux alcools ne furent guère modifiées.

VAVON et PEIGNIER (1926). — Utilisant les réactions précédentes ces chimistes montrèrent (71) que l'oxydation du dérivé magnésien du chlorhydrate de pinène droit

(Essence $\alpha_{578} = +41^{\circ}36$, Chlorhyd. P.F. = 126° $[\alpha]_{578} = +35^{\circ}$ éther) à basse température conduit à un mélange en proportions sensiblement égales de bornéol droit et d'isobornéol gauche; la transformation de ce mélange en phtalate acide et la saponification plus rapide de l'éther bornylique permet d'isoler un phtalate d'isobornyle et l'isobornéol. Ainsi la réaction qui ne donnait point d'isobornéol à Hesse, convenablement dirigée, peut servir à la préparation de cet alcool.

Ces travaux sur les dérivés magnésiens du chlorhydrate de pinène et du chlorhydrate de camphène n'ont donc pas permis de définir les rapports des deux chlorhydrates. Il semble que la fixation du magnésium conduit à deux dérivés stéréoisomères pour un chlorhydrate unique; la proportion des deux isomères dépend des circonstances de la réaction beaucoup plus que de la constitution du chlorhydrate primitif.

Revenons aux travaux qui ont utilisé d'autres méthodes.

La dualité du pinène

(α Pinène et β Pinène)

BAEYER (1896) (72), BAEYER et VILLIGER (73) oxydant le pinène à l'aide du permanganate obtinrent à côté de l'acide pinonique, produit normal de la réaction, un autre acide qu'ils nommèrent acide nopinique et attribuèrent sa formation à la présence d'un second carbure, le nopinène, dans l'essence de térébenthine.

SEMMLER (1900) (74). — Des propriétés de l'acide nopinique Semmler déduisit la formule du pseudopinène ou nopinène, actuellement adoptée; il en conclut que le nopinène traité par les acides doit donner les mêmes réactions et les mêmes produits que l'orthopinène, principal constituant du pinène.

ASCHAN et AHLSTROM (1905) (75). — Les auteurs firent l'étude systématique des fractions successives obtenues par distillation de diverses essences de térébenthine; une essence américaine leur donna des premières fractions dextrogyres alors que les dernières étaient lévogyres; ils en conclurent que le térébenthène droit est mêlé d'au moins un carbure gauche non volatil, vraisemblablement le nopinène de Baeyer. Les deux constituants de l'essence de térébenthine, les pinènes α et β doivent donner le même chlorhydrate.

WALLACH (1908 et 1909) (76). — L'auteur isola le nopinène gauche en décomposant l'acide nopinolacétique préparé à partir de l'acide nopinique et de la nopinone.

Il constata que ce nopinène saturé de gaz chlorhydrique sec, soit en solution étherée, soit en solution acétique, avec un bon refroidissement, donne un mélange de chlorure de bornyle (P.F. = 117° - 120° P. Eb. = 80° - 85° s. 12^{m}_{m} $[\alpha]_{\text{D}} = -22^{\circ}75$ (éther) et de dichlorhydrate de dipentène.

DARMOIS (1910) (77). — Dans sa thèse classique sur la polarisation rotatoire, Darmois résolut d'une façon originale la question de la composition des essences de térébenthine. Se limitant à la fraction 155° - 165° , il montra, par l'étude de la dispersion rotatoire de cette fraction, qu'elle provienne d'une essence française, allemande ou américaine, que deux carbures seulement la constituent: le pinène α , ancien térébenthène dont la dispersion rotatoire pour les radiations de longueur d'onde 436 et 589 est égale à 2, et le pinène β , ou nopinène de Wallach, dont la dispersion rotatoire est anormale et pour les mêmes radiations est égale à 1,25. Il constata en outre que l'essence de pin d'Alep est formée de pinène α exempt de pinène β . Darmois obtint un chlorhydrate de pinène dont le point de fusion se fixe vers 135° , et qui, à partir du pinène α de l'essence d'Alep a comme pouvoir rotatoire $[\alpha]_{\text{D}} = +36^{\circ}2$

$[\alpha]_D^{578} = +37^{\circ}2$. Ce chlorhydrate possède dans l'éther un pouvoir rotatoire et une dispersion (optique ou magnétique) constante, la même que celle du pinène α .

VAVON (1910) (78). — L'auteur opéra comme Darmois sur la fraction 155° - 165° d'essences de térébenthine d'origine française, allemande ou américaine; il la satura d'acide chlorhydrique sec vers 30° et obtint dans tous les cas le même rendement (55 %) en chlorhydrate cristallisé. Ce chlorhydrate, débarrassé du liquide par essorage, fondait entre 115° et 120° . Vavon constata que si on lui fait subir une série de cristallisations dans l'alcool, le point de fusion s'élève et le pouvoir rotatoire augmente.

Ainsi une fraction ayant $[\alpha]_D = -44^{\circ}3$ donna

	Point de fusion	$[\alpha]_D$ en solution éthérée
Chlorhydrate brut	115° - 119°	-30° qui n'influe pas sur
— cristallisé 1 fois	123° - 125°	$-31^{\circ}4$ la valeur du pou-
— cristallisé 4 fois	131° - 132°	$-34^{\circ}7$ voir rotatoire.
— cristallisé 6 fois	$133^{\circ}5$	$-34^{\circ}5$

La comparaison des pouvoirs rotatoires des essences françaises, allemandes et américaines et de leurs chlorhydrates purifiés montre que les pinènes α et β doivent donner le même rendement en chlorhydrate solide. Ainsi la dualité apparue dans le pinène n'apporte pas de complication nouvelle dans le chlorhydrate de pinène

★★

ASCHAN (1911) (79). — L'auteur constata que les rapports du chlorhydrate de pinène et du chlorure de bornyle, du chlorhydrate de camphène et du chlorure d'isobornyle, ne sont pas aussi simples que les conclusions de Jünger et Klages, de Reyhler, de Wagner et Brickner, de Konovalow et Schindelmeiser le laissent supposer.

Du camphène

(P.F. = $40^{\circ}5$ - $41^{\circ}5$, P.Eb. = $159^{\circ}5$ - 160° , $[\alpha]_D = +12^{\circ}8$ (benzine)) fut chlorhydraté en solution éthérée, la solution concentrée par un courant d'air sec et le produit séché sur porcelaine; le

chlorhydrate obtenu fondait à 137°-140°, et après une recristallisation dans l'alcool méthylique saturé d'acide chlorhydrique, à 142°-143°. Le chlorhydrate (500 g.) liquéfié par un peu de benzine (40 g.) fut traité pendant 12 heures à 60° par de la potasse aqueuse (160 g. en 6 litres d'eau) puis 12 heures à 80°-90° par de la potasse concentrée (80 g. en 200^{cc} d'eau). L'extrait benzénique séché et distillé conduisit, non pas au camphène, mais à un hydrate de camphène

[P.F. = 149°-150°) P.Eb. 206°-207°5; $[\alpha]_D = -2^{\circ}89$ (benzène)]

Il s'était fait en même temps un peu de camphène.

Ce nouvel alcool se différencie aisément de ses isomères, le bornéol et l'isobornéol, par la solubilité et la réaction avec l'acide nitrique de densité 1,4. Le chauffage avec l'acide acétique le transforme en camphène; l'anhydride acétique et l'acétate de sodium le transforment en acétate d'isobornyle et camphène. Traité en solution benzénique par l'acide chlorhydrique sec, il reproduit le chlorhydrate primitif.

Le chlorure préparé à partir du bornéol par Cl^PP (le point de fusion 148° peut monter jusqu'à 153°-154° par recristallisation dans l'alcool méthylique chlorhydrique, mais peut aussi tomber à 145°) fut traité comme le chlorhydrate de camphène: il se montra plus résistant à la déchlorhydratation et donna aussi de l'hydrate de camphène.

L'isobornéol et le pentachlorure de phosphore donnent un chlorure analogue (P.F. 153°-155°, $\alpha_D = O$); le traitement à 60°-80° par la potasse aqueuse à 2 %, donna essentiellement du camphène.

Le chlorhydrate d'un pinène d'origine américaine (P.F. après cristallisation dans l'alcool 126°; $[\alpha]_D = +6^{\circ}65$ (benzène) se montra très résistant à l'attaque alcaline. Pour enlever tout le chlore il fallut traiter 200 gr. de chlorhydrate + 200 gr. d'alcool + 30 gr. de benzène par 200 gr. de chaux en 1600^{cc} d'eau pendant 8 heures à 135°, puis pendant 15 heures à 150°. La réaction conduisit au camphène (7 à 9 % du rendement théorique en camphène) et à l'hydrate de camphène (P. F. 149°-150°; $[\alpha]_D = -3^{\circ}24$, 40 % du rendement théorique) avec un peu de bornéol (cu d'isobornéol).

Avec une essence grecque ($\alpha_D = +38^{\circ}4$ à $+39^{\circ}8$) donnant un

chlorhydrate fusible à 128° - 130° , avec $[\alpha]_D +28^{\circ}88$, Aschan obtint dans les mêmes conditions que ci-dessus un hydrate plus actif que les précédents : $[\alpha]_D -21^{\circ}79$ (benzène), que l'acide acétique transforme en un camphène très actif $[\alpha]_D = +85^{\circ}66$. La transformation du camphène en chlorhydrate et en hydrate permettant de revenir à un camphène qui a le pouvoir rotatoire originel, doit se faire sans transposition de la molécule. Le nouvel alcool a les caractères d'un alcool tertiaire ; si on essaie de l'oxyder, on n'obtient qu'une trace de camphre.

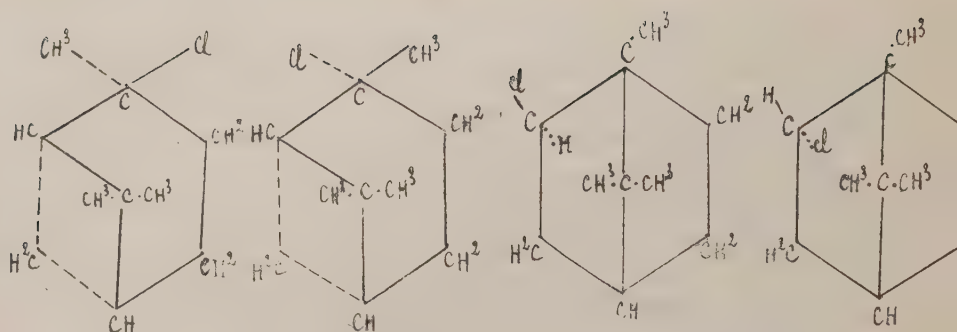
Le chlorhydrate de camphène ordinaire paraît ainsi être un mélange de deux chlorures : l'un α le plus abondant, le plus stable, se transformant par les alcalis en hydrate de camphène, l'autre β se dédoublant en camphène et acide chlorhydrique.

Le chlorhydrate de pinène plusieurs fois recristallisé contient, d'après Aschan environ 10 % d'un chlorhydrate facilement décomposable qui est peut-être un mélange de chlorhydrates de camphène α et β .

La formation inattendue d'hydrate de camphène aux dépens du chlorhydrate de pinène si stable laisse penser que celui-ci peut se transformer en chlorhydrate de camphène. Cette transformation se fait d'après Aschan vers 130° .

ASCHAN 1914 (80). — Berthelot avait constaté, en 1854, que le térébenthène absorbe moins d'acide chlorhydrique à -30° qu'à la température ordinaire et donne un composé liquide qui s'échauffe spontanément à la sortie du mélange réfrigérant.

Aschan reprit cette expérience à -15° avec de l' α pinène desséché sur du sodium, de l'acide chlorhydrique desséché sur SO^3H^2 et P^2O^5 , en présence de 4 à 10% d'éther anhydre. Le chlorhydrate liquide obtenu est stable seulement au-dessous de -10° ; au-dessus il se décompose avec formation de chlorure de bornyle et le mélange peut s'échauffer jusqu'à 60° - 80° . Aschan considéra ce chlorhydrate comme le chlorhydrate vrai de pinène, résultant d'une simple addition de l'acide chlorhydrique sur la double liaison du pinène, sans transformation de la molécule. Ce chlorhydrate tertiaire peut exister sous deux formes stéréoisomères. Sa transformation en chlorure de bornyle : passage du système tétrocéanique au système pentocéanique est comparable à une transposition pinacolique :



* Chlorhydrate vrai de pinène

Chlorures de bornyle et d'isobornyle

Le nopinène dans les mêmes conditions donne aussi un chlorhydrate tertiaire; celui-ci se transforme plus rapidement en chlorure de bornyle que celui du pinène α et, même aux basses températures, il ne peut être obtenu exempt de chlorure de bornyle; il a une odeur suffocante et attaque fortement les muqueuses.

Wallach avait obtenu dans l'action du pentachlorure de phosphore sur le méthylnopinol un chlorhydrate $C^{10}H^{16} ClH$ (76) Aschan le considéra comme un des stéréoisomères du chlorhydrate de pinène vrai.

Si on ajoute à ce chlorhydrate liquide un égal volume d'aniline et qu'on abandonne à la température ordinaire, la température du mélange s'élève à 80° . La masse refroidie fut chauffée 4 heures au bain-marie. L'addition d'un peu d'acide acétique cristallisable fixa l'excès d'aniline et le produit entraîné à la vapeur donna des carbures, et à la fin de l'entraînement du chlorure de bornyle: les carbures étaient constitués essentiellement du pinène optiquement actif dans le même sens que le pinène primitif; il y avait en outre un peu de limonène, de dipentène et dans la fraction 162° - 167° probablement un terpène bicyclique inconnu. Le chlorhydrate tertiaire provenant du β -pinène, sous l'influence de l'aniline, fournit de l' α -pinène.

ASCHAN (1916). — Après avoir obtenu des chlorhydrates de pinène vrais à basse température, Aschan essaya (81) d'obtenir

(*) Les lignes pleines sont supposées être au-dessus et les lignes pointillées au-dessous du plan du papier.

ces mêmes corps à haute température par double décomposition.

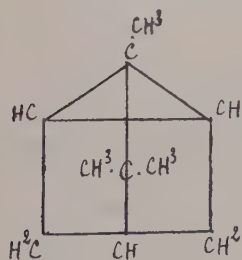
Il fit agir à chaud du pinène sur des chlorhydrates de terpènes différents. Il aboutit à la disparition du corps mis en œuvre et à la formation des chlorhydrates de pinène.

Ces faits ont été confirmés pour le dichlorhydrate de dipentène, de sylvestrène, de camphène et le monochlorhydrate de dipentène.

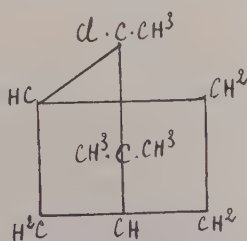
Le pinène enlève aussi ClH au chlorhydrate d'aniline et même au chlorhydrate d'ammoniaque. Le nopinène se comporte exactement comme le pinène. Le pinène réagit donc ici comme une base en raison de sa non saturation. Mis en présence de composés halogénés compliqués comme le tétrabromure de dipentène, le pinène enlève l'halogène.

Cette propriété du pinène et des corps analogues de pouvoir s'emparer des halogènes s'explique par la grande quantité de chaleur que ces corps possèdent à l'état latent.

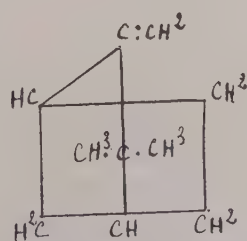
MEERWEIN et VAN EMSTER (1920) (82). — Les auteurs cherchèrent à expliquer la transformation de l'isobornéol en camphène, transformation qui correspond à un remaniement important du squelette carboné. Divers auteurs avaient imaginé la formation intermédiaire d'un tricyclène qui se convertirait en camphène par ouverture d'une liaison de l'anneau tricyclique. C'est en réfutant cette explication qu'ils préparèrent à partir du tricyclène (saturation par l'acide chlorhydrique gazeux de la solution étherée bien refroidie) un chlorhydrate qui est le chlorhydrate vrai du camphène c'est-à-dire le dichlorhydrate résultant du camphène par simple addition d'acide chlorhydrique sans transposition [vraisemblablement identique au chlorhydrate de camphène β d'Aschan (79)].



Tricyclène



Chlorhydrate vrai de camphène



Camphène

En effet ce chlorhydrate fond à 125° - 127° , a une forte odeur mentholée qui est différente de celle du chlorhydrate de pinène et du chlorure d'isobornyle; il se distingue par l'extraordinaire mobilité de son atome de chlore et la facilité avec laquelle il perd de l'acide chlorhydrique pour régénérer le camphène. La séparation de l'acide chlorhydrique commence déjà au cours de la préparation et elle est apparemment catalysée par les acides; avec un chlorhydrate impur la fusion est accompagnée d'un vif dégagement d'hydracide; avec un produit assez pur la décomposition ne commence que vers 150° . L'acide chlorhydrique libéré facilite la transformation du chlorhydrate non décomposé en chlorure d'isobornyle.

Le chlorhydrate vrai de camphène n'est stable que durant un temps très court. Sa facile décomposition et l'impossibilité de le faire recristalliser présentent un obstacle insurmontable à l'obtention d'un produit rigoureusement pur, complètement exempt des chlorures isomères; le produit le plus pur obtenu contenait 95 % de chlorhydrate vrai.

Ce chlorhydrate tertiaire, sous l'influence de l'eau à froid ou des alcalis, se transforme en hydrate de camphène (P.F. 146° - 147°) dont c'est la préparation la plus commode.

La potasse alcoolique demi-normale à froid permet la détermination quantitative du chlorhydrate vrai de camphène; avec un excès d'alcali, la séparation de l'halogène est pratiquement complète en une demi-heure à la température ordinaire.

Sa propriété la plus importante est une tendance extrêmement grande à se transformer en chlorure d'isobornyle (P.F. 158°). La transformation se produit déjà lentement à la température ordinaire, rapidement par chauffage en tube scellé à 130° - 140° ou par digestion avec de l'acide chlorhydrique en solution dans du méthanol ou de l'éther à la température ordinaire.

Ces propriétés expliquent que le chlorhydrate vrai de camphène soit resté longtemps inconnu; les préparations jusqu'alors indiquées pour le chlorhydrate de camphène consistaient comme nous l'avons vu, à saturer par l'acide chlorhydrique une solution concentrée de camphène dans l'alcool ou l'éther et à recristalliser le produit dans l'alcool méthylique chlorhydrique; ils

ne pouvaient conduire qu'à un chlorure d'isobornyle contenant plus ou moins de chlorhydrate vrai de camphène : on conçoit alors pourquoi les points de fusion du chlorhydrate de camphène ont varié suivant les auteurs de 118° à 158°.

Le chlorure d'isobornyle contient un atome de chlore plus solidement lié que celui du chlorhydrate de camphène; la potasse alcoolique demi-normale l'attaque à peine à froid, mais par chauffage d'une heure avec un excès de cette potasse, le chlore est séparé quantitativement. Dans les mêmes conditions le chlorure de bornyle (chlorhydrate de pinène) est à peine décomposé, comme l'avait déjà vu Hesse (69).

Par conséquent il est possible de déterminer la composition d'un mélange de chlorure de bornyle, de chlorure d'isobornyle et de chlorhydrate vrai de camphène par l'action de la potasse alcoolique demi-normale. Le titrage en retour de l'acide chlorhydrique libéré à froid correspond au chlorhydrate vrai de camphène; le titrage de l'acide chlorhydrique libéré en une heure à chaud correspond au chlorhydrate vrai de camphène et au chlorure d'isobornyle : par différence on peut en déduire le chlorure d'isobornyle et le chlorure de bornyle.

Les déterminations faites sur différents mélanges ont montré que la transformation du chlorhydrate vrai de camphène en chlorure d'isobornyle n'est pas complète, mais qu'il s'établit un équilibre entre ces deux corps et vraisemblablement aussi le chlorure d'isobornyle. Ainsi un chlorure d'isobornyle chauffé quelque temps à 160°-170° en tube scellé contenait 4 % de chlorhydrate de camphène.

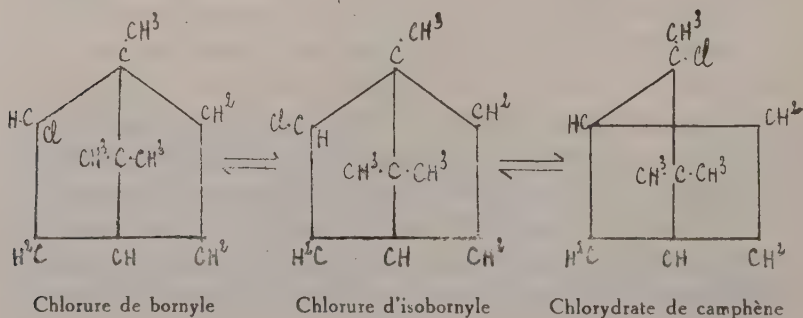
MEERWEIN et VAN EBNSTER (1922) (15). — Les auteurs complétèrent en 1922 le travail précédent. Ils préparèrent de nouveau le chlorhydrate vrai de pinène — celui d'Aschan — en traitant à - 60° par le gaz chlorhydrique une solution de pinène dans l'éther de pétrole; ils obtinrent un produit cristallisé qui n'est pas exempt de chlorure de bornyle. Ce chlorhydrate vrai de pinène est décomposé instantanément par l'eau et l'alcool; il peut être titré comme de l'acide chlorhydrique libre. L'éther ne favorise pas la combinaison de l'acide chlorhydrique et du pinène comme l'avait indiqué Aschan, mais favorise plutôt la dissociation du chlorhydrate. Le chlorhydrate pur à la tempé-

rature ordinaire n'aurait qu'une faible tendance à la transposition.

Ils perfectionnèrent leur méthode de titrage des divers chlorhydrates. Le mélange à analyser (chlorhydrate de camphène + chlorure d'isobornyle) environ 0 g. 5, est additionné de 20^{cc} d'éthylate de sodium $N/5$ et de 20^{cc} d'alcool méthylique aqueux. Après une heure de contact à la température de +20°, l'excès d'éthylate est titré en présence de phénolphtaléine, avec une solution alcoolique $N/10$ d'acide chlorhydrique. L'addition d'alcool méthylique est nécessaire pour obtenir une décomposition complète du chlorhydrate de camphène; l'emploi d'une solution alcoolique d'acide chlorhydrique s'impose pour éviter l'échauffement que produirait une solution aqueuse, entraînant une décomposition notable du chlorure d'isobornyle. La détermination de l'ensemble (chlorhydrate de camphène + chlorure d'isobornyle) est faite en chauffant pendant une heure avec un excès de soude alcoolique $N/5$ (on peut utiliser l'éthylate de sodium $N/5$ auquel on ajoute 5 % d'eau) et tirant l'excès d'alcali. Par différence on déduit le chlorure d'isobornyle. L'acide chlorhydrique libre peut même être déterminé à côté du chlorhydrate de camphène : en présence d'un excès d'éther (20^{cc} pour 0 g. 5 de chlorhydrate) le chlorhydrate de camphène ne réagit que lentement avec l'éthylate de sodium $N/5$, tandis que la saturation instantanée de l'acide chlorhydrique est indiquée avec deux gouttes d'une solution alcoolique d'iodéosine.

Meerwein et Van Emster purent avec cette technique établir les notions suivantes :

En solution on a à l'état liquide les trois chlorures isomères (chlorure de bornyle, chlorure d'isobornyle et chlorhydrate de camphène) sont en équilibre :



Cet équilibre dépend de la température et un peu aussi du solvant. A la température ordinaire il est en faveur du chlorure de bornyle. La transformation est exothermique de droite à gauche. Le chlorure de bornyle est l'isomère le plus stable, le chlorhydrate de camphène le moins stable. Quand la température s'élève, l'équilibre se déplace de plus en plus en faveur du chlorure d'isobornyle et du chlorhydrate de camphène.

Le passage du chlorhydrate de camphène au chlorure d'isobornyle est facile et se fait dès la température ordinaire, celui du chlorure de bornyle au chlorure d'isobornyle est beaucoup plus difficile et n'a lieu qu'à température élevée. Les transformations sont monomoléculaires; elles correspondent à des déplacements intramoléculaires d'atomes et non pas à la libération et à l'addition successives d'acide chlorhydrique.

Elles ne se produisent que si elles sont précédées d'une ionisation; elles constituent donc seulement un regroupement des cations. Le degré d'ionisation, et par suite la vitesse de transformation dépend surtout de la nature du solvant; il est élevé dans les solvants qui ont une forte constante diélectrique (nitrométhane, acétonitrile, nitrobenzène) et petit pour une faible constante diélectrique (benzène, éther de pétrole, éther). Les solvants n'agissent pas seulement comme diélectriques, mais aussi en augmentant le degré de dissociation électrolytique par formation d'ions complexes (anisole et anhydride sulfureux).

D'autres substances peuvent catalyser ces transformations: ce sont celles qui forment, avec les trois chlorures des combinaisons complexes: Cl^3Sb , Cl^4Sn , Cl^3Fe , Cl^2Hg , acides.

Voici les modes de préparation indiqués par les auteurs pour le chlorhydrate de camphène et le chlorure d'isobornyle.

Chlorhydrate de camphène. — A partir du camphène (P.F. 48°5-50°5) provenant de l'isobornéol traité par l'acide sulfurique à 25%. Il faut avoir soin d'éliminer tous les catalyseurs de la transformation du chlorhydrate; la saturation de la solution éthérée de camphène est faite dans un appareil tout en verre; l'essorage du produit est fait à l'abri de l'humidité, sans plaque de porcelaine, sans papier filtre; le produit ainsi préparé peut se conserver longtemps dans un exsiccateur au-dessus de potasse caustique; le titre en chlorhydrate de camphène le

plus élevé a été de 93,3 %. La saturation à une température plus basse (-70°) ou dans un autre solvant n'a pas donné d'aussi bons résultats.

Chlorure d'isobornyle. — Une solution de 300 g. de camphène dans 150 g. de bromure d'éthyle est saturée d'acide chlorhydrique gazeux à 10° - 20° , puis chauffée à 55° pendant 6 jours consécutifs. Le solvant est éliminé par un courant d'air, le produit essoré et séché dans le vide au-dessus de potasse caustique. Rendement : 271 g. de produit brut fondant à 145° . Le produit est recristallisé dans 220 g. d'alcool amylique, et après 24 heures de séjour à la glacière, essoré; les cristaux lavés deux fois à l'alcool méthylique et séchés dans le vide fondent à $161^{\circ}5$. Le produit ne contient pas du tout de chlorhydrate de camphène, et titre 99,6 % de chlorure d'isobornyle.

MEERWEIN et JOUSSEN (1922) (83). — Les observations précédentes font comprendre pourquoi l'enlèvement de l'acide chlorhydrique au chlorure de bornyle ne donnent pas le produit normal qui serait le bornylène, mais un produit de transformation : le camphène. La déchlorhydratation s'effectue à une température ou dans un solvant tels que le chlorure de bornyle se transforme d'abord en chlorure d'isobornyle, puis en chlorhydrate de camphène qui cède plus facilement son hydracide.

Meerwein et Joussem ont montré que l'action de l'amylate de potassium à 10 % sur le chlorure de bornyle à la température de 230° réalise l'enlèvement de l'hydracide plus rapidement que la transformation et permet d'obtenir un carbure renfermant 93 % de bornylène (P.F. 107° - 108°).

PARISELLE (1923) (84). — Au cours d'une étude sur les terpènes, Pariselle donna plusieurs indications sur le chlorhydrate de pinène mais certaines sont en contradiction avec les faits connus. Il fit agir le gaz chlorhydrique pur et sec sur le β pinène, sur l' α pinène dextrogyre de l'essence de pin d'Alep, sur l' α pinène lévogyre de l'essence de Bordeaux et sur un mélange optiquement inactif de ces deux derniers. Les produits cristallins obtenus après séparation du dichlorhydrate de dipentène qui pour l'auteur constitue le liquide, ont été purifiés par une cristallisation dans l'alcool méthylique pur.

Le β pinène $[\alpha]_D = -19^{\circ}8$ donna avec un rendement de 65 % un chlorhydrate fusible de 128° à 130° que l'auteur considéra comme la variété pure de chlorure d'isobornyle $[\alpha]_D = -36^{\circ}2$.

Les α -pinène d'Alep $[\alpha]_D = +48^{\circ}35$ ou de Bordeaux $[\alpha]_D = -43^{\circ}48$ conduisirent à des chlorhydrates présentant un point de fusion moins net que le précédent.

Ess. de pin d'Alep $[\alpha]_D = +35^{\circ}9$ P.F. = 124° - 128°

Ess. de Bordeaux .. $[\alpha]_D = -32^{\circ}5$ P.F. = 120° - 126°

L' α pinène inactif par compensation a donné un chlorhydrate avec le meilleur rendement (pas de chiffre), le point de fusion le plus élevé et le plus net 130° - 132° .

Un mélange de chlorhydrates dextrogyre et lévogyre fond sensiblement comme chacun des constituants. Un mélange de chlorhydrate lévogyre et de chlorhydrate inactif par compensation a fondu 8° plus bas que le chlorhydrate inactif.

Pour l'auteur le chlorhydrate de pinène obtenu à partir du pinène inactif doit donc être considéré comme la variété inactive indédoublable de chlorure d'isobornyle, cette variété étant obtenue à partir du pinène inactif grâce à une transformation produite par l'acide chlorhydrique. Le chlorhydrate solide obtenu dans le cas général par l'action de l'acide chlorhydrique sur une essence est donc un mélange de chlorure inactif et de chlorure actif, mélange dont le point de fusion se trouve abaissé de ce fait.

MEERWEIN et GÉRARD (1924). — Les auteurs ont étudié l'action des alcools (alcool méthylique, alcool éthylique, alcool benzylique) à la température de $+20^{\circ}$, sur le chlorhydrate de camphène (85).

On observe une libération très rapide de l'acide chlorhydrique qui en quelques heures au plus atteint un maximum allant jusqu'à 90 %. La teneur en acide chlorhydrique libéré décroît ensuite, passe par un minimum et croît de nouveau lentement. Si l'on détermine dans les mêmes expériences la quantité de chlorure d'isobornyle formée aux dépens du chlorhydrate de camphène, on constate qu'elle croît et passe par un maximum quand la teneur en acide chlorhydrique libre atteint un mini-

mun. Pour les auteurs ces observations peuvent s'expliquer de la façon suivante :

1° Le chlorhydrate vrai de camphène est transformé par l'alcool en éther-oxyde de l'hydrate de camphène et en acide chlorhydrique, et cette réaction est réversible;

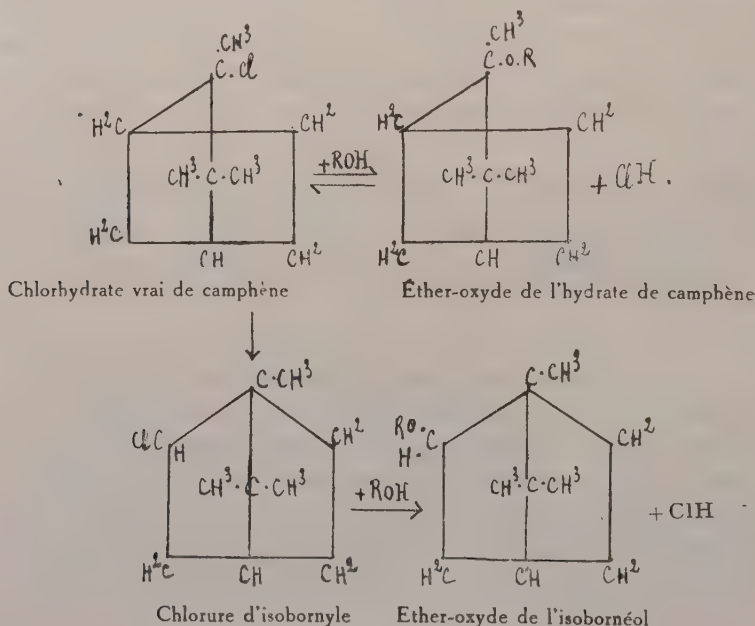
2° Le chlorhydrate de camphène restant se transforme en chlorure d'isobornyle;

3° Ce chlorure d'isobornyle par l'alcool se transforme en éther-oxyde d'isobornyle et acide chlorhydrique.

La deuxième réaction soustrait à l'équilibre l'un des termes de la première; c'est pourquoi la quantité d'acide chlorhydrique libre décroît à mesure que la deuxième réaction progresse.

La troisième réaction libère à nouveau de l'acide chlorhydrique; la formation de chlorure d'isobornyle est limitée par sa transformation en éther-oxyde et doit passer par un maximum. Le produit qui prédomine à la fin de la réaction doit être l'éther-oxyde isobornylique.

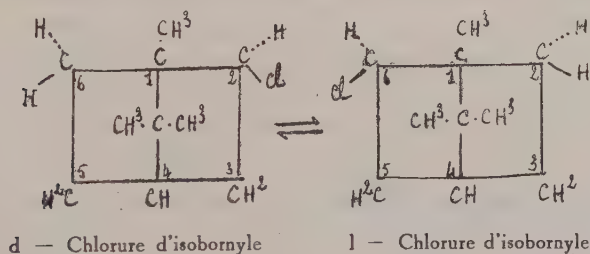
Des réactions secondaires peuvent encore intervenir : l'éther-oxyde de l'hydrate de camphène peut se décomposer sous l'influence des acides et de certains chlorures en camphène et alcool, et ces derniers sous l'influence de l'acide chlorhydrique peuvent former l'éther-oxyde isobornylique.



MEERWEIN et MONTFORT (1924) (86). — Un camphène optiquement actif conduit par la réaction de Bertram et Walbaum à un acétate d'isobornyle inactif. Les auteurs ont rapproché cette observation des phénomènes de transformation précédents. La racémisation n'est pas due à la formation intermédiaire d'un tricyclène symétrique et, par conséquent, inactif ; il se fait en premier lieu un éther d'hydrate de camphène qui se transpose en éther isobornylique et la racémisation de celui-ci a lieu dans toutes les conditions qui amènent une transposition rapide : solvant à constante diélectrique élevée du catalyseur tel que Cl^{Sb} , Cl^{Sn} . Ainsi le chlorure d'isobornyle en solution dans le crésol perd complètement son activité optique en trois heures à la température de $+20^{\circ}$; la perte d'activité est quasi-nulle si on ajoute au crésol un égal volume d'éther. La vitesse de racémisation de l'éther isobornylique dépend comme la vitesse de transformation de l'éther d'hydrate de camphène en éther isobornylique du degré d'ionisation. Les éthers sulfuriques et arylsulfoniques de l'isobornéol se racémisent presque instantanément.

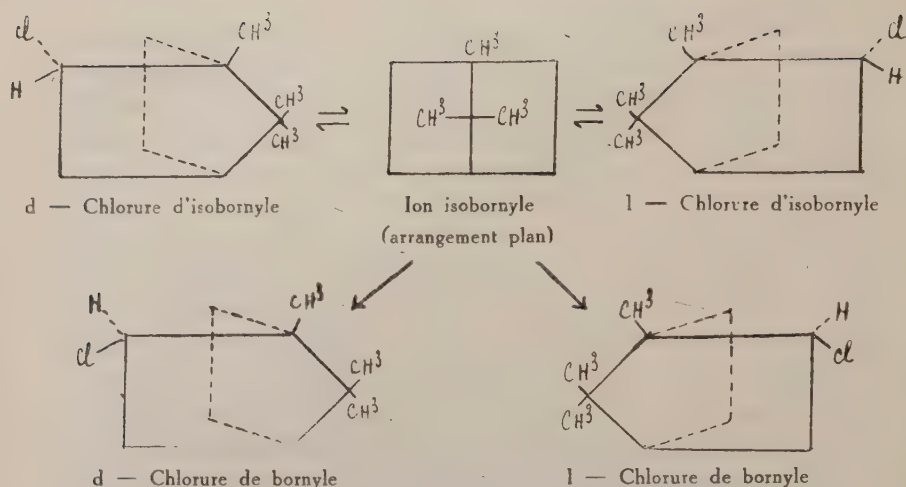
Les auteurs ont proposé deux explications du phénomène :

1° L'atome de chlore oscille, grâce à l'ionisation, du carbone 2



au carbone 6 passant ainsi d'une molécule à l'image de celle-ci dans un miroir, ce qui réalise les deux inverses optiques dont la combinaison équimoléculaire constitue un racémique ;

2° Au lieu de provenir d'un équilibre dynamique la racémisation est due au passage par une forme symétrique. L'ionisation libère un ion isobornyle de configuration plane, à partir duquel se formeront en quantités égales des molécules droites et gauches de chlorure d'isobornyle (et de chlorure de bornyle) qui n'ont plus une configuration plane.



KONDAKOW et SAPRIKIN (1925). — Les auteurs essayèrent (87) en même temps qu'Aschan de préparer des chlorhydrates de pinène par action sur le pinène de combinaisons susceptibles de libérer de l'acide chlorhydrique (chlorhydrates de camphène, de triméthyléthylène, d'ammoniaque, d'hydroxylamine, de triméthylamine, de pyridine, d'alcaloïdes divers). Un mélange équimoléculaire de chlorhydrate de camphène (P.F. 150°-152°) et de pinène (P.éb. 159°-160°, $\alpha_D = -32^\circ 92$) donne en une demi-heure 25 % en 1 heure 35 % de chlorhydrate de pinène (P.F. — 123°-125°, $[\alpha]_D = -13^\circ 6$) et une quantité équivalente de camphène est libérée; ils sont séparés par distillation fractionnée.

Le chlorhydrate de pyridine a donné avec un pinène français (Eb 158°-159°, $\alpha_D = -34^\circ 6$) un chlorhydrate de pinène (P.F. 120°, $\alpha_D = -32^\circ 30$), ne cédant à l'eau que 2,04 % d'acide chlorhydrique, c'est-à-dire constitué par du chlorure de bornyle presque pur. Mais la réaction est en général complexe et donne des produits d'isomérisation et de condensation.

G. BRUS (1929) (88). — Au cours de longues recherches sur le pinène et le nopinène, M. Brus examina récemment les chlorhydrates de pinène. Il chercha à fractionner par cristallisations dans l'alcool à 95° une quantité importante de chlorhydrate solide brut (4 kg) P.F. = 121°-122°; $\alpha_j = -27^\circ 85$. Après cinq cristallisations dans l'alcool et une dans l'éther, le produit brut

se résout d'une part en produits fusibles vers 132° , de pouvoir rotatoire supérieur à -34° , d'autre part en produits fusibles vers 110° et de pouvoir rotatoire voisin de -20° . Ces derniers sont encore constitués par du chlorhydrate solide retenant de petites quantités de chlorhydrate liquide; traités par le phénate de potassium, ils donnent du camphène impur liquéfié par du dipentène. Si les premiers dépôts sont des mélanges de chlorure de bornyle et d'isobornyle, ceux-ci doivent avoir des propriétés très voisines; ils ne semblent pas contenir le chlorure fusible à 161° , de Meerwein et van Emster.

Je ferai remarquer ici que le chlorure d'isobornyle étant très sensible à l'action de l'alcool qui le transforme surtout en chlorure de bornyle, les cristallisations répétées dans l'alcool ne permettent pas de caractériser sa présence dans un chlorhydrate de pinène brut.

L'égalité des ascensions capillaires des divers chlorhydrates droit et gauche, les mesures cryoscopiques dans le benzène ont montré que le chlorhydrate racémique n'existe pas. Par sublimation lente à la température ordinaire, M. Brus a obtenu des cristaux bien formés de chlorhydrate fusible à 132° ; d'après M. Duffour ils sont constitués par des octaèdres^{aux} cubiques a¹.

Il reproduisit les expériences d'Aschan sur le chlorhydrate tertiaire de pinène et constata que l'obtention du chlorhydrate tertiaire est très aisée à -10° si on ajoute au pinène 10 % d'anhydride borique, enlevant les dernières traces d'humidité. L'action du pentachlorure sur le méthylnopinol de Wallach n'a pas donné le stéréoisomère du chlorhydrate tertiaire de pinène comme Aschan l'avait supposé, mais un produit instable se transformant partiellement en dichlorhydrate de dipentène.

SECTION III

Préparation du camphène actif et chlorhydratation en présence de solvants divers. — Caractères des chlorhydrates obtenus.

Je rappellerai brièvement les principaux modes de préparation de ce carbure parmi lesquels j'ai choisi celui que me paraissait donner le meilleur rendement pour les quantités de produits que j'avais à mettre en œuvre.

Le camphène fait partie de beaucoup d'essences naturelles ; c'est un des peu nombreux terpènes cristallisés actuellement connus. On le trouve dans les essences de térébenthine françaises et américaines, dans l'essence de citronnelle, de pin de Sibérie, d'eucalyptus, de romarin, avec les pouvoirs rotatoires les plus diversifiés. Le camphène synthétique pur a été découvert par Marcellin Berthelot qui traita en tube scellé le chlorhydrate de pinène par la potasse alcoolique (89). Wallach l'a obtenu en chauffant le chlorhydrate de pinène avec de l'acétate de sodium anhydre en solution acétique, à haute température (6); Bruhl, dans des conditions presque identiques, mais en présence de soude et d'alcool (90); Marsh et Stockdale ont distillé le chlorhydrate de pinène sur de la soude (58); Reyckler a employé le phénate de potassium (51). On peut aussi le préparer par isomérisation du pinène (91), par déshydratation de l'isobornéol (92), par chauffage de la bornylamine avec de l'anhydride acétique (93). Enfin, de nombreux procédés industriels de préparation et de purification du camphène sont couverts par des brevets dont bénéficient en particulier la Société Badische Anilin U. Soda Fabrik, et la British and Continental Camphor Co Limited.

Après essai de quelques modes de préparation précédents, j'ai choisi le procédé de Reyckler que j'ai appliqué à du monochlorhydrate de pinène purifié ayant dans le chloroforme $[\alpha]_D = + 34^{\circ}22'$. J'ai remplacé simplement le phénol par du naphthol β

Préparation. — Dans un ballon on met :

Naphthol β 384 g.

Potasse à 80 % 176 g.

On porte à 170° pendant 10 minutes pour éliminer l'eau. On laisse redescendre la température jusqu'à 100° environ et on ajoute

Monochlorhydrate de pinène..... 200 g.

On surmonte alors le ballon d'un réfrigérant à reflux et on chauffe pendant 40 minutes à 155° - 165° . La masse se liquéfie et bouillonne. On remplace alors le réfrigérant ascendant par un réfrigérant descendant et on distille. De 155° à 165° il passe

du camphène, puis un mélange de camphène et de naphтол. Le distillat solide est lavé deux ou trois fois avec une solution aqueuse de potasse à 2 % chaude (50°-60°) pour enlever l'excès de naphтол, puis deux ou trois fois avec de l'eau distillée chaude qui enlève la potasse; on exprime entre des doubles de papier filtre et on rectifie.

J'ai recueilli 132 g. de camphène F. 45°, ayant dans l'alcool absolu

$p = 1 \text{ g. } 1922 \quad v = 20^{\text{cc}} \quad \rho = 2^{\text{dm}} \quad \rho = +10^{\circ} 12' \quad [\alpha]_D = +85^{\circ} 33'$

Rendement :

Rendement théorique : 78^{gr}5 de camphène pour 100^{gr} de chlorhydrate.

Rendement obtenu : 66^{gr} pour 100, soit 84,2 % de la théorie

*Chlorhydratation du camphène en présence de solvants
différents et à diverses températures.*

Caractères des produits obtenus.

Appareil à chlorhydrater. — Le gaz chlorhydrique était produit par action de SO^4H^2 à 75 % sur du chlorure de sodium. Il se desséchait par barbotage dans SO^4H^2 pur et passage à travers une colonne à ponce sulfurique. Il traversait ensuite la solution à chlorhydrater et le gaz non combiné était dirigé sur un laveur à SO^4H^2 pour se dissoudre finalement dans de l'eau. Ainsi l'opération avait lieu à l'abri de l'humidité. Le même appareil a été employé pour toutes les chlorhydratations; seuls ont varié les moyens destinés à obtenir des températures plus ou moins basses.

1° *Chlorhydratation dans le tétrachlorure de carbone, à 0°.*

41 g. de camphène ont été dissous dans 22 g. de CCl^4 pur (Eb. 76°). La chlorhydratation a duré environ 30 minutes. Elle a été arrêtée quand les bulles gazeuses se dégageaient à la même vitesse dans la solution à chlorhydrater et le laveur à SO^4H^2 . Le ballon révélait à ce moment une augmentation de poids de 8 g. et contenait une gelée qui, essorée, donna une première récolte de 18 g. Le tétrachlorure de carbone distillé, il resta une seconde récolte de 28 g. L'ensemble des deux récoltes fut abandonné une nuit sous une cloche à vide con-

tenant de la potasse caustique en cylindres. Le lendemain, les pouvoirs rotatoires et les titres en chlorhydrate de camphène (déterminés par la méthode de Meerwein et van Emster) étaient les suivants :

1 ^{re} Récolte	\ p = 0,4697 en 20 ^{cc} Cl'C; $\varphi = -2^{\circ}$ sous 2 ^{dcm} ; $[\alpha]_D = -42^{\circ}76$
	/ p = 0,6171; Chlorhydrate de camphène 0 ^g 1552, soit 25,15%
2 ^e Récolte	\ p = 0,7253 en 20 ^{cc} Ccl'; $\varphi = -2^{\circ}48'$ sous 2 ^{dcm} $[\alpha]_D = -38^{\circ}60$
	/ p = 0,6448; chlorhydrate de camphène 0 ^g 1488, soit 23,07%

D'autre part un dosage de chlorure d'isobornyle et de chlore total sur des échantillons de la première récolte ont donné

prise d'essai = 0^g5084 ; chlorure d'isobornyle + chlorhydrate
de camphène 0,4988 soit 98,11 %
d'où chlorure d'isobornyle = 72,96 %

prise d'essai = 0^g5781 ; ClAg = Og. 4790 Chlore total = 20,50 %

Enfin 10 g. de la première récolte ont été soumis à l'action du naphtolate alcalin, à 155°-160°. J'ai recueilli, après distillation, lavages à la potasse chaude et à l'eau distillée chaude, expression entre des doubles de papier filtre et rectification, 5 g. de carbure F 45° ayant dans l'alcool absolu $[\alpha]_D = +85^{\circ}12$, donc du camphène identique à celui dont j'étais parti.

2° Chlorhydratations dans l'éther.

27 g. de camphène dissous dans la quantité nécessaire d'éther anhydre (environ 20^{cc}) ont été chlorhydratés à 0°. Puis l'éther a été chassé, d'abord par *distillation à la pression ordinaire*, puis sous la cloche à HOK. Cette manipulation a duré environ une heure et a fourni le produit suivant :

Pouvoir rotatoire p = 0 g. 7195 en 20^{cc} Ccl', $\varphi = -3^{\circ}06'$ sous 2 décim. $[\alpha]_D = -43^{\circ}08$

Chlorhydrate de camphène p = 0 g. 4267; trouvé 0 g. 1035, soit 24,25 %

Chlorhydrate de camphène + chlorure d'isobornyle p = 0^g5080; trouvé 0 g. 5034, soit 99,09 %

Chlorure d'isobornyle = 74,84 %

Ces caractères rapprochaient donc le produit préparé dans

l'éther du produit préparé dans le tétrachlorure de carbone. Pensant que la température pouvait avoir quelque influence sur la conservation du chlorhydrate de camphène, j'ai fait une chlorhydratation à 0° et évaporé l'éther *directement sous la cloche à potasse, sans distillation préalable*. Cette évaporation a duré une heure trois quarts. Le résidu avait les caractères suivants :

Pouvoir rotatoire $p=0,4756$ en 20° de Ccl_4 , $\rho=-2^{\circ}20'$ sous 2 décim. $[\alpha]_D = -48^{\circ}70$

Chlorhydrate de camphène $p=0,4945$. Trouvé 0,4140, soit 83,72 %

Chlorure d'isobornyle + chlorhydrate de camphène :
 $p=0,5415$. Trouvé 0,5360, soit 98,9 %

D'où chlorure d'isobornyle = 15,18%.

Pour tenter d'améliorer encore la teneur en chlorhydrate de camphène, j'ai chlorhydraté dans l'éther anhydre, à -18° , 45 g de camphène. Cette température était obtenue à l'aide d'un mélange de 2 parties de glace pilée et d'une partie de sel marin. J'ai laissé la solution à chlorhydrater pendant 30 minutes dans ce mélange, avant de faire passer le courant de gaz chlorhydrique. Après évaporation de l'éther sous la cloche, j'ai recueilli 52 g. de chlorhydrate ayant les constantes suivantes *prises immédiatement* (1 heure 45 environ après la fin de la chlorhydratation).

$[\alpha]_D \text{ Ccl}_4 = -50^{\circ}20$

Chlorhydrate de camphène : $p=-0$ g. 7741 ; trouvé 0 g. 7170 soit 92,6 % ;

Chlorure d'isobornyle + chlorhydrate de camphène :
 $p=0$ g. 5542 ; trouvé 0 g. 5508, soit 99,3 %

D'où chlorure d'isobornyle = 6,7 %.

J'ai fait un dernier essai à $t=-24^{\circ}$ en me servant d'un vase de Dewar et de chlorure de méthyle liquéfié. Les 10 grammes de camphène traité m'ont donné 11 g. de chlorhydrate ayant les constantes suivantes :

$[\alpha]_D \text{ Ccl}_4 = -49^{\circ}18$

Chlorhydrate de camphène $p=0$ g. 5335, trouvé 0,4880, soit 91,47 %

Chlorure d'isobornyle + chlorhydrate de camphène

$p=0$ g. 6054, trouvé 0 g. 5999, soit 99 %

D'où chlorure d'isobornyle = 7,53 %.

Devant ces résultats, je n'ai pas étudié davantage l'influence de la température et ai considéré -18° comme température optimum. Je l'ai choisie pour mes préparations ultérieures.

3° Chlorhydratation dans l'alcool absolu.

Le chlorhydrate étant moins soluble dans l'alcool que le carbure, je pensais qu'en chlorhydratant le camphène en solution saturée, j'obtiendrais un produit précipité qui ne serait plus soumis à l'influence du solvant. J'ai donc dissous 10 g. de camphène actif dans la quantité strictement nécessaire d'alcool absolu (8 à 9^{cc}) à la température de $+11^{\circ}$ et j'ai fait passer le courant de gaz chlorhydrique en évitant l'échauffement de la solution grâce à une circulation d'eau autour du ballon qui la contenait. Après 20 minutes environ, il s'est produit une précipitation abondante. J'ai essoré rapidement la masse après saturation, et j'ai enlevé l'alcool en maintenant le vide pendant trois heures sous une cloche contenant de la soude. Immédiatement après j'ai pris les constantes du produit obtenu :

P.F. 161° - 162° $[\alpha]_D$ $\text{Cl}^{\text{C}} = -54^{\circ}85$

Chlorhydrate de camphène $p=0,5496$; trouvé 0

Chlorure d'isobornyle $p=0,7265$; trouvé 0,7232, soit 99,5 %

En chlorhydratant le camphène actif dans l'alcool absolu, on arrive donc directement au chlorure d'isobornyle pur très actif. J'ai comparé mon produit au chlorure d'isobornyle préparé par Meerwein et dont le pouvoir rotatoire n'est pas indiqué par l'auteur dans son mémoire (15).

J'ai saturé par ClH gazeux, à $10^{\circ}20'$, une solution de 50 g. de camphène actif dans 25 g. de bromure d'éthyle, puis je l'ai chauffée à 55° - 60° , au réfrigérant à reflux pendant une durée correspondant à six jours et six nuits. J'ai essoré dans un courant d'air pour enlever le bromure d'éthyle, et j'ai achevé la dessiccation dans le vide en présence de potasse caustique. J'ai recueilli 51 g. de produit brut fondant à 145° - 146° , ayant dans le tétrachlorure de carbone $[\alpha]_D = -3^{\circ}48'$ et ne contenant pas

de chlorhydrate titrable à froid. Le produit brut a été recristallisé dans 40 g. d'alcool amylique et essoré; après repos de 24 heures à la glacière. J'ai enlevé l'alcool amylique en triturant les cristaux avec de l'alcool méthylique jusqu'à formation d'une bouillie épaisse, puis essoré la masse et séché sur HOK caustique. J'ai recueilli finalement 22 g. de cristaux fondant à 161°-162°, titrant 99,2 % de chlorure d'isobornyle, mais totalement dépourvus d'activité optique.

Remarque. — Les eaux-mères alcooliques de préparation du chlorure d'isobornyle actif ont laissé déposer des cristaux que j'ai essorés au bout de deux mois.

Ils présentaient alors les caractères suivants :

$[\alpha]_D$ alcool absolu = $-42^{\circ}71$

chlorure d'isobornyle 89%

Ils avaient donc évolué vers le chlorure de bornyle vraisemblablement comme l'a montré l'étude de l'action de l'alcool absolu sur le chlorure d'isobornyle. Le tableau suivant résume les pages précédentes :

TABLEAU des résultats obtenus dans la chlorhydratation du camphène actif en solution dans des solvants variés, à diverses températures.

SOLVANT	TEMPÉ- RATURE	ÉVAPORATION DU SOLVANT	$[\alpha]_D$ ClC ⁴	CHLORHYDRATE DE CAMPHÈNE (%)	CHLORURE D'ISOBORNYLE (%)
Cl ⁴ C	0°	Essorage du précipité (Première récolte)	— 42°76	25,15	72,96
		Distillation du résidu (Deuxième récolte)	— 38°60	23,07	76,02
Ether	0°	Distillation	— 43°08	24,25	74,84
Ether	0°	Cloche à vide (HOK)	— 48°70	83,72	15,18
Ether	— 18°	Cloche à vide (HOK)	— 50°20	92,6	6,7
Ether	— 24°	Cloche à vide (HOK)	— 49°18	91,47	7,53
Alc. absol.	0°	Essorage du précipité	— 54°85	0	99,5
Bromure d'éthyle	10°-20° puis 55°-60°	Essorage par air sec puis Cloche à vide (HOK)	0	0	99,5

SECTION IV

Action de l'alcool absolu sur les trois espèces chimiques aussi pures que possible

Chlorure de bornyle actif

Chlorure d'isobornyle actif

Chlorhydrate de camphène actif

1° Action de l'alcool absolu sur le chlorure de bornyle actif.

Je me suis servi de monochlorhydrate de pinène purifié au laboratoire, ayant dans l'alcool absolu

$$p = 4 \text{ g. } 8227 \text{ en } 100^{\text{cc}} \quad \rho = + 1^{\circ}40' \text{ sous } 1 \text{ décimètre}$$

$$[\alpha]_{\text{D}} = +34^{\circ}42'$$

J'ai chauffé cette solution au réfrigérant ascendant, à 65° - 70° , successivement pendant 4 heures, 8 heures, 12 heures. Après refroidissement et retour au volume primitif avec de l'alcool absolu, la déviation polarimétrique n'était pas changée et je n'ai pas constaté de libération de ClH . J'en ai conclu que au cours de ma chlorhydratation du pinène, le chlorure de bornyle n'avait pas été attaqué par l'alcool absolu.

Pour voir si à plus haute température, il n'y aurait pas de réaction, j'ai dissous 5 g. 1325 de chlorure dans 100^{cc} d'alcool absolu et j'ai chauffé la solution dans trois tubes scellés, en verre épais, à l'autoclave à 130° . Après 3 heures, 6 heures, 12 heures, je n'ai pas constaté de variation du pouvoir rotatoire, ni de mise en liberté d'acide chlorhydrique.

Conclusion. — Dans les conditions de nos expériences, l'alcool absolu n'a pas d'action sur le chlorure de bornyle actif.

2° Action de l'alcool absolu sur le chlorure d'isobornyle actif.

J'ai préparé, à partir de 50 g. de camphène actif, 40 g. de chlorure d'isobornyle à 99,1 %, ayant dans l'alcool absolu $[\alpha]_{\text{D}} = -51^{\circ}78$, sur lesquels j'ai fait réagir l'alcool absolu à froid et à chaud. J'ai suivi la marche de la réaction en observant les variations du pouvoir rotatoire, et en dosant l'acide chlorhydrique libéré.

Action de l'alcool absolu à froid. — J'ai dissous 0 g. 3503 de chlorure d'isobornyle dans 10^{cc} d'alcool absolu, et j'ai noté les variations suivantes du pouvoir rotatoire de la solution

t = 0	$\rho = -1^{\circ}50'$
t = 2 heures	$\rho = -1^{\circ}50'$
t = 5 heures	$\rho = -1^{\circ}46'$
t = 7 heures	$\rho = -1^{\circ}46'$
t = 8 heures	$\rho = -1^{\circ}42'$
t = 9 heures	$\rho = -1^{\circ}42'$
t = 24 heures	$\rho = -1^{\circ}40'$
t = 3 jours	$\rho = -1^{\circ}26'$
t = 10 jours	$\rho = -1^{\circ}06'$

L'affaiblissement du pouvoir rotatoire est donc très lent à froid.

Action de l'alcool absolu à chaud. — J'ai dissous 1 g. 6026 dans 50^{cc}. La solution avait alors $\rho = -1^{\circ}40'$ sous 1 décimètre. Je l'ai répartie dans 5 tubes fermés que j'ai portés au bain-marie maintenue à 65°-70°. J'ai noté les variations suivantes du pouvoir rotatoire, ainsi que les quantités de ClH libéré au moyen d'une solution titrée d'éthylate de sodium dont 1^{cc} valait 0 gr. 0082 de ClH.

TEMPS	DÉVIATION	ClH LIBÉRÉ	ClH% LIBÉRÉ (ClH total = 0 g. 32)
0	$-1^{\circ}40'$	0	0
1 heure	$-0^{\circ}20'$	0 g. 114	35 %
2 heures	$+0^{\circ}20'$	0 g. 205	64 %
3 heures	$+0^{\circ}20'$	0 g. 205	64 %
4 heures	»	»	»

Donc, sous l'influence de l'alcool, à la température de 65°-70°, le chlorure d'isobornyle perd de l'acide chlorhydrique et il se forme en même temps un produit dextrogyre. Pour étudier

la nature de ce corps, j'ai traité 30 g. de chlorure d'isobornyle actif par 200^{cc} d'alcool absolu dans les mêmes conditions pendant trois heures. Puis j'ai dosé ClH libéré et j'ai trouvé 64% du ClH total comme précédemment. J'ai précipité la solution dans 1500^{cc} d'eau distillée. J'ai épuisé trois fois la masse avec de l'éther; les solutions éthérées ont été réunies et lavées trois fois avec de l'eau distillée, puis desséchées sur du sulfate de sodium anhydre. L'évaporation de l'éther a fourni un résidu liquide de 24 grammes. J'ai repris ce résidu par de l'éther anhydre, et j'ai chlorhydraté la solution ainsi obtenue, à 0°. Après départ de l'éther sous la cloche contenant HOK, il est resté un mélange liquide-solide qui a été pesé exactement

$$p = 26 \text{ g.}$$

Ce mélange a été rendu homogène par addition d'éther anhydre, ce qui m'a donné 41 g. 5125 de solution. J'ai fait *immédiatement* sur des parties aliquotes de cette solution, un dosage de chlorhydrate de camphène et un dosage de chlorure d'isobornyle.

Dosage de chlorhydrate de camphène :

prise d'essai : 2 g. 6015 correspondant à 1 g. 628 de substance
trouvé 0 g. 2527 de chlorhydrate de camphène, soit 15,52%

Dosage de chlorure d'isobornyle :

prise d'essai : 2 g. 4644 correspondant à 1 g. 542 de substance
trouvé 0 g. 8366 (chlor. de camphène + chlorure d'isobornyle),
15,52 de chlorhydrate de camphène
soit 54,25 % dont <
38,73 de chlorure d'isobornyle

J'ai essayé d'autre part l'action de l'alcool chaud sur cette solution éthérée. Une prise d'essai de 2 g. 5825 a été diluée dans 20^{cc} d'alcool absolu. La déviation polarimétrique était de -2°30' sous 1 décimètre. Après ébullition de 10 minutes au réfrigérant, refroidissement et retour au volume primitif, j'ai lu $\rho = -1^{\circ}30'$; cette variation rapide vers la droite confirmait la présence du chlorhydrate de camphène. Enfin l'éther ayant été chassé du reste de la solution, il est resté le mélange solide-liquide précédent qui a été porté à la glacière durant une nuit, puis essoré. Le liquide ne laissait plus déposer de solide à 0°.

Un dosage de chlore a donné:

prise d'essai = 0 g. 4760 Cl Ag = 0 g. 2033 Chlore = 8,63 %

D'autre part un dosage de chlore a été effectué sur le solide bien essoré et pressé entre des doubles de papier filtre :

prise d'essai 0 g. 4282 Cl Ag = 0 g. 3290 Chlore = 19,02 %

Conclusion. — Le chlorure d'isobornyle, sous l'influence de l'alcool à chaud (65°70) se transforme jusqu'à ce que les deux tiers de son acide chlorhydrique soient libérés; la variation du pouvoir rotatoire qui accompagne cette libération d'acide cesse en même temps.

La réaction n'aboutit pas à un équilibre comme le système chlorure d'éthyle-eau, mais à un état non réversible. Le chlorure d'isobornyle subit une double transformation : 1° Une isomérisation en chlorure de bornyle qui n'est plus décomposable par l'alcool dans les conditions de l'expérience; le chlorure restant est très vraisemblablement du chlorure de bornyle inattaquable.

2° Perte de ClH avec fixation d'alcool. — S'il n'y avait pas eu, en effet, fixation d'alcool, on aurait obtenu, par perte de ClH, seulement un carbure qui, chlorhydraté à nouveau, aurait donné un produit final contenant 20 % de chlore total. Puisque j'ai obtenu un liquide titrant seulement 8,63 %, c'est que le produit qui accompagnait le chlorure de bornyle n'était pas seulement formé de carbure (camphène caractérisé plus haut), mais d'un mélange de carbure et d'éther-oxyde : cet éther-oxyde provenait de la fixation de l'alcool sur le camphène en présence de ClH et n'était autre que de l'isobornylate d'éthyle.

En résumé, l'action de l'alcool absolu à chaud sur le chlorure d'isobornyle actif donne naissance à

Du chlorure de bornyle

Du camphène avec départ de ClH

De l'éther-oxyde d'éthyle et d'isobornyle.

III. — Action de l'alcool absolu sur le chlorhydrate de camphène actif.

Le chlorhydrate qui a servi aux expériences a été obtenu à — 18°, dans l'éther.

Il avait les constantes suivantes :

Titre en chlor. de camphène 92,6 %

$[\alpha]_D$ dans $\text{CCl}_4 = -50^{\circ}20$

Je l'ai soumis à l'action de l'alcool absolu à froid en solution diluée, et à chaud en solution diluée et concentrée. J'ai suivi la marche de la réaction comme pour les chlorures précédents (polarimètre et dosages de ClH libéré).

Action de l'alcool absolu à froid en solution diluée. — J'ai dissous 0 g. 7430 dans 20^{cc} à la température de 14° - 15° . Sous 1 décimètre j'ai lu les déviations suivantes :

$t = 3'$	$\rho = -1^{\circ}30'$
$t = 5'$	$\rho = -1^{\circ}24'$
$t = 7'$	$\rho = -1^{\circ}14'$
$t = 20'$	$\rho = -0^{\circ}40'$
$t = 45'$	$\rho = -0^{\circ}$
$t = 1^{\text{h}}10'$	$\rho = +0^{\circ}30'$
$t = 2^{\text{h}}$	$\rho = +1^{\circ}02'$
$t = 3^{\text{h}}30'$	$\rho = +1^{\circ}06'$
$t = 4^{\text{h}}30'$	$\rho = +1^{\circ}08'$
$t = 24^{\text{h}}$	$\rho = +1^{\circ}08'$
$t = 3 \text{ semaines}$	$\rho = +1^{\circ}08'$

A ce moment l'acide chlorhydrique libéré représentait environ 65 % de l'acide total. Donc, à froid le changement de signe est rapide (moins d'une heure), alors qu'avec le chlorure d'isobornyle, dans les mêmes conditions de concentration et de température, la solution était encore gauche après 10 jours de réaction.

Action de l'alcool absolu à chaud.

a) *Solution diluée.* J'ai chauffé à l'ébullition durant quelques secondes 10^{cc} de la solution précédente. Après refroidissement et retour au volume primitif, j'ai trouvé une déviation de $+1^{\circ}08'$, ce qui prouve que la mobilité de l'atome de chlore est plus grande à chaud qu'à froid et que la décomposition du

chlorhydrate de camphène par l'alcool à la température de 65°-70° est instantanée.

b) *Solution concentrée.* — J'ai mélangé 30 g. de chlorhydrate de camphène à 130 g. d'alcool absolu. La solution, incomplète à froid, a été chauffée. La déviation polarimétrique a pris les valeurs suivantes :

t = 10'	$\rho = -3^{\circ}50'$
t = 20'	$\rho = -5^{\circ}20'$
t = 60'	$\rho = -5^{\circ}32'$
t = 2 ^h	$\rho = -5^{\circ}32'$
t = 3 ^h	$\rho = -5^{\circ}32'$

Après cette expérience, j'ai titré :

ClH libéré à froid en 1 heure par l'éthylate de sodium
(chlorhydrate de camphène)

ClH libéré à chaud en 1 heure par l'éthylate de sodium
(chlorhydrate de camphène
+ chlorure d'isobornyle)

Pour deux prises d'essai de 5^{cc} correspondant à 1 g. 15 de produit et à 0 g. 230 de ClH, j'ai trouvé :

ClH à froid 0 g. 067
soit 29 % de chlorhydrate de camphène

ClH à chaud 0 g. 150
soit 0,150-0,067=0,083, soit 36% de chlorure d'isobornyle.

Le chlore résistant, appartenant vraisemblablement au chlorure de bornyle représentait donc 35% du chlore de la prise d'essai.

Explication. — A froid ou à chaud en solution diluée, le changement de signe une fois obtenu, la solution reste dextrogyre, car ClH dilué ne se recombine plus au camphène qui est d'ailleurs transformé en davantage d'isobornylate d'éthyle. Au contraire, à chaud et en solution concentrée, il y a décomposition en camphène et isobornylate d'éthyle, puis reprise du camphène par ClH, ce qui explique le retour à gauche de la solution (formation de chlorhydrate de camphène et de chlorure d'isobornyle titrés précédemment).

Conclusion. — De même que le chlorure d'isobornyle, le chlorhydrate de camphène est décomposé par l'alcool absolu. Cette décomposition est extrêmement rapide. J'ai constaté les réactions suivantes :

- 1° Décomposition en camphène et ClH
- 2° Transformation en isobornylate d'éthyle par action de l'alcool sur le camphène en présence de ClH
- 3° Isomérisation en chlorure d'isobornyle qui peut réagir pour son propre compte, et en chlorure de bornyle qui ne bouge plus.

Elle prouve, comme l'avaient vu Meerwein et ses collaborateurs, la grande mobilité de l'atome de chlore et l'instabilité du chlorhydrate de camphène. Il ne paraît guère possible d'obtenir un chlorhydrate de camphène titrant plus de 93 % de produit pur, puisqu'il se décompose déjà au cours de sa préparation.

CONCLUSION

En résumé, dans ce travail j'ai tenté de déterminer la composition des chlorhydrates liquides obtenus à partir du pinène par la méthode de Barbier et Grignard (action du gaz chlorhydrique sec sur le pinène en solution dans l'alcool absolu à la température de 65°-70°). J'ai caractérisé dans les produits obtenus des constituants solides et des constituants liquides. Les constituants solides sont composés en majeure partie de monochlorhydrates parmi lesquels le chlorure de bornyle forme la majeure partie; le chlorure d'isobornyle l'accompagne toujours en proportions variables avec le temps.

A côté de ces monochlorhydrates j'ai pu caractériser 2 dichlorhydrates :

Dichlorhydrate de dipentène

Dichlorhydrate de terpinène

La destruction du mélange des dichlorhydrates par l'aniline, à 180°, m'a permis d'isoler en outre les carbures suivants :

Dipentène identifié par son tétrabromure

Terpinène identifié par son nitrite

Terpinolène identifié par son tétrabromure.

Les liquides ne peuvent être débarrassés complètement des chlorhydrates cristallisés qu'ils tiennent en dissolution. J'ai caractérisé dans la fraction liquide la plus importante du chlorure de fenchyle par la méthode de Grignard

Le dosage du chlore dans ces chlorhydrates liquides a montré que ces liquides contenaient en outre un constituant non chloré que je n'ai pu isoler à l'état pur. D'après les circonstances de sa formation il paraît être l'éther-oxyde d'éthyle et d'isobornyle que j'ai préparé par la méthode de Semmler.

Pour éclairer le mécanisme de formation de ces divers constituants, j'ai étudié l'action de l'alcool absolu sur 3 chlorhydrates définis :

Chlorure de bornyle

Chlorure d'isobornyle

Chlorhydrate de camphène

L'alcool ne transforme pas le chlorure de bornyle, mais transforme assez rapidement le chlorure d'isobornyle qui, d'une part, s'isomérisé en chlorure de bornyle inattaquable, d'autre part libère de l'acide chlorhydrique avec formation de camphène. Le chlorhydrate de camphène a un chlore extrêmement mobile et se transforme très rapidement en présence d'alcool en : chlorure de bornyle stable

chlorure d'isobornyle qui évolue comme il vient d'être dit camphène

Le camphène fixe de l'alcool sous l'influence de ClH et donne un oxyde d'isobornyle.

Ainsi nous entrevoyons le mode de génération des principaux constituants du produit de chlorhydratation du pinène en présence d'alcool. La présence du chlorure d'isobornyle dans le produit formé en premier lieu suffit à expliquer la formation ultérieure de camphène et d'isobornylate d'éthyle.

L'action de ClH sur le pinène donne donc à la fois éthers bornyliques et éthers isobornyliques et tous les constituants que M. Délépine et ses élèves ont retrouvés dans l'action des divers acides sur le pinène. Qualitativement les produits formés sont les mêmes, quel que soit l'acide employé; seules diffèrent les quantités obtenues.

★
★★

Accessoirement j'ai indiqué une méthode nouvelle permettant d'obtenir facilement le chlorure d'isobornyle pur actif (chlorhydratation du camphène à 0° au sein de l'alcool absolu).

BIBLIOGRAPHIE

1. — M. Berthelot, *Ann. Chim. Phys.* [3], t. 37, p. 224 (1852).
2. — Ph. Barbier { *Bull. Soc. Chim.* [2], t. 40, p. 323 (1883).
C. R. Ac. Sc., t. 96, p. 1066 (1883)
3. — Ph. Barbier et V. Grignard, *Bull. Soc. Chim.* [3], t. 31, p. 951 (1904).
4. — Ph. Barbier et V. Grignard, *Bull. Soc. Chim.* [4], t. 7, p. 342 (1910).
5. — Ph. Barbier et V. Grignard, *Bull. Soc. Chim.* [4], t. 5, p. 512 (1909).
6. — O. Wallach, *Ann. Chem.*, t. 239, p. 35 (1887).
7. — O. Wallach et E. Conrady, *Ann. Chem.*, t. 252, p. 145 (1889).
8. — O. Wallach, *Ann. Chem.*, t. 227, p. 283 (1885); t. 230, p. 262 (1885).
9. — Ph. Barbier { *Bull. Soc. Chim.* [3], t. 31, p. 951 (1904).
et V. Grignard { *Bull. Soc. Chim.* [4], t. 7, p. 342 (1910)
10. — J. de Montgolfier, *Ann. Chim. Phys.* [5], t. 14, p. 29 (1878).
11. — O. Wallach, *Ann. Chem.*, t. 263, p. 129 (1891); t. 284, p. 342 (1895).
12. — E. Rimini, *Gazz. Chim. Ital.* [2], t. 26, p. 502 (1896).
13. — M. Délépine, *Bull. Soc. Chim.* [4], t. 35, p. 1330 (1924).
14. — F. W. Semmler, *B.* 33, p. 3420 (1900).
15. — H. Meerwein et K. van Emster, *B.*, t. 55, p. 2500 (1922).
16. — *Dissertations chymiques de M. Pott, traduites de l'allemand par Demachy, Paris (1759).*
17. — P. Woulfe, *Scherer's allgemeines Journ. de Chemie*, t. 5, fasc. 30, p. 769 (1800).
18. — Kind, *Trommsdorf's Journ. der Pharm.*, t. 11, 2^e partie, p. 132 (1803).
19. — Trommsdorf, *Trommsdorf's Journ. der Pharm.*, t. 11, 2^e partie, p. 135 (1803).

20. — J. A. Cluzel, Chomet et P. Boullay, *Ann. de Chimie* [1], t. 51, p. 270, an XII (1804).
21. — A. F. Gehlen, *N. allg. Journ. der Chemie*, t. 6, p. 458 (1806).
22. — L. Thénard, *Mém. de Phys. et de Chim. de la Soc. d'Arcueil*, t. 2, p. 23 (1809).
23. — M. Houton-Labillardière, *Journ. de Ph. et des Sciences accessoires* [1], t. 4, p. 1 (1818).
24. — Th. de Saussure, *Ann. Chim.* [2], t. 13, p. 259 (1820).
25. — Ch. F. Oppermann, *Ann. Chim. Phys.* [2], t. 47, p. 225 (1831).
26. — J.-B. Dumas, *Ann. Chim. Phys.* [2], t. 52, p. 404 (1833).
27. — Blanchet et Sell, *Ann. der Pharm.*, t. 6, p. 259 (1833).
28. — E. Soubeiran et H. Capitaine, *Journ. de Ph.* [2], t. 26, p. 1 (1840).
29. — H. Ste-Claire Deville, *Ann. Chim. Phys.* [2], t. 75, p. 38 (1840).
30. — M. Berthelot, *Ann. Chim. Phys.* [3], t. 40, p. 5 (1854).
31. — A. Butlerow, *Chemisches Centralblatt*, p. 406 (1856).
32. — M. Berthelot, *Ann. Chim. Phys.* [3], t. 56, p. 51 (1859).
33. — M. Berthelot, *C. R. Ac. Sc.*, t. 55, p. 496 et 544 (1862).
34. — J. Riban, *Ann. Chim. Phys.* [5], t. 6, p. 31, 215, 353, 473 (1875).
35. — A. Atterberg, *B.*, t. 10, p. 1202 (1877).
36. — J. de Montgolfier, *C. R. Ac. Sc.*, t. 87, p. 841 (1878).
37. — W. A. Tilden, *B.*, t. 12, p. 1131 (1879); *Chem. News*, t. 39, p. 256 (1879).
38. — J. Kachler, *Ann.*, t. 197, p. 86 (1879).
39. — J. Kachler, *Ann.*, t. 164, p. 77 (1872).
40. — J. Kachler, *B.*, t. 11, p. 460 (1878).
41. — J. Kachler et F. V. Spitzer, *Ann.*, t. 200, p. 340 (1879).
42. — F. Flawitzky, *B.*, t. 15, p. 5 (1882); *Bull. Soc. Chim.* [2], t. 38, p. 164 (1882).
43. — O. Wallach, *Ann.*, t. 230, p. 225 (1885).
44. — O. Wallach, *Ann.*, t. 239, p. 1 (1887).
45. — O. Wallach, *Ann.*, t. 227, p. 277 (1885).
46. — H. E. Armstrong et W. A. Tilden, *B.*, t. 12, p. 1753 (1879).
47. — L. Pesci, *Gazz. Chim. ital.*, t. 18, p. 219 (1888).
48. — J. E. Marsh et J. A. Gardner, *Journal of the chem. soc. of London*, t. 59, p. 725 (1891).

49. — Flawitzky, J. f. pr. Chem. [2], t. 45, p. 118 (1892).
50. — M. Berthelot { C. R. Ac. Sc., t. 112, p. 1161 (1891).
C. R. Ac. Sc., t. 118, p. 1115 (1894).
51. — A. Reyhler, Bull. Soc. Chim. [3], t. 15, p. 373 (1896); Ber.,
t. 29, p. 697 (1896).
52. — E. Junger et A. Klages, B., t. 29, p. 544 (1896).
53. — J. H. Long, J. Am. Chem. Soc., t. 21, p. 638 (1899).
54. — G. Wagner et W. Brickner, B., t. 32, p. 2302 (1899).
55. — A. Haller, Ann. Chim. Phys. [6], t. 27, p. 417 (1892).
56. — J. de Montgolfier, Ann. Chim. Phys. [5], t. 14, p. 13 (1878).
57. — G. Bouchardat et L. Lafont, C. R. Ac. Sc., t. 118, p. 249 (1894).
58. — J. E. Marsh et R. Stockdale, Chem. Soc., t. 57, p. 961 (1890).
59. — F. W. Semmler, B., t. 33, p. 774 et 3420 (1900).
60. — W. H. Perkin, Chem. Soc., t. 81, p. 316 (1902).
61. — G. B. Frankforter et F. C. Frary, J. Am. Chem. Soc., t. 28,
p. 1461 (1906).
62. — J. Kondakow et J. Schindelmeiser, J. f. prakt. Ch., t. 75,
p. 529 (1907).
63. — J. Houben et L. Kesserkaul, B., t. 35, p. 3695 (1902).
64. — J. Houben, B., t. 38, p. 3796 (1905).
65. — J. Houben et H. Doescher, B., t. 43, p. 3435 (1910).
66. — Ph. Barbier et V. Grignard, Bull. Soc. Chim. [4], t. 15,
p. 26 (1914).
67. — Ph. Barbier et V. Grignard, Bull. Soc. Chim. [3], t. 31,
p. 840 (1904).
68. — J. Houben, B., t. 39, p. 1701 (1906).
69. — A. Hesse, B., t. 39, p. 1127 (1906).
70. — G. Vavon et { C. R. Ac. Sc., t. 175, p. 369 (1923).
A. L. Berton { Bull. Soc. Chim. [4], t. 33, p. 218 (1923).
71. — G. Vavon et P. Peignier, Bull. Soc. Chim. [4], t. 39, p. 932
(1926).
72. — A. Baeyer, B., t. 29, p. 3 (1896).
73. — A. Baeyer et V. Villiger, B., t. 29, p. 1923 (1896).
74. — F. W. Semmler, B., t. 33, p. 1458 (1900).
75. — B. Ahlström et O. Aschan, B., t. 39, p. 1441 (1905).
76. — O. Wallach, Ann., t. 363, p. 1 (1908); Ann., t. 368, p. 1 (1909).

77. — E. Darmois, Thèse D^r es-sciences, Paris (1910) ; Ann. Chim. Phys. [8], t. 22, p. 496 (1911).
78. — G. Vavon, C. R. Ac. Sc., t. 150, p. 1428 (1910).
79. — O. Aschan, Ann., t. 383, p. 1 (1911).
80. — O. Aschan $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ofversigt af Finska Vetenskaps Soc., t. 51 [A],} \\ \text{n° 1, p. 35 (1914).} \\ \text{D'après Chem. Zentralblatt de 1921, t. 3, p. 629.} \end{array} \right.$
81. — O. Aschan $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ofversigt af Finska Vetenskaps Soc., t. 58, p. 9} \\ \text{(1915-1916).} \\ \text{D'après I. Kondakow et S. Saprikin, Bull. Soc.} \\ \text{Chim. [4], t. 37, p. 726 (1925).} \end{array} \right.$
82. — H. Meerwein et K. Van Emster, B., t. 53, p. 1815 (1920).
83. — H. Meerwein et J. Joussen, B., t. 55, p. 2529 (1922).
84. — H. Pariselle, Ann. Chim. [9], t. 19, p. 119 (1923).
85. — H. Meerwein et L. Gérard, Ann., t. 435, p. 174 (1924).
86. — H. Meerwein et F. Montfort, Ann., t. 435, p. 207 (1924).
87. — I. L. Kondakow et S. Saprikin, Bull. Soc. Chim. [4], t. 37, p. 726 (1925).
88. — G. Brus, Thèse Doctorat Es-Sciences, Toulouse (1929).
89. — M. Berthelot, C. R. Ac. Sc., t. 47, p. 266 (1858).
90. — J. W. Bruhl, B., t. 25, p. 147 (1892).
91. — H. E. Armstrong et W. A. Tilden, B., t. 12, p. 1753 (1879).
92. — J. Bertram et H. Walbaum, Journal f. pr. Ch. [2], t. 49, p. 8 (1894).
93. — O. Wallach et J. Griepenkerl, Ann. der Ch., t. 269, p. 349 (1892).

VU :

Thèse bonne pour la soutenance,
Le Président,
DELÉPINE.

VU :

Le Doyen de la Faculté,
RADAIS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
CHARLÉTY.

IMPRIMERIE
DE
COMPIEGNE
(Oise).
